

Radikalreaktionen bei der
Oxidation von 1-Hydroxytriazenen
und 1-Hydroxybenzotriazolen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

GEORG KÜTTNER
aus Madrid

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg

**Radikalreaktionen bei der
Oxidation von 1-Hydroxytriazenen
und 1-Hydroxybenzotriazolen**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

von

GEORG KÜTTNER

aus Madrid

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg



Von dem Fachbereich Chemie der

Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 20 Okt. 1976

Tag der mündlichen Prüfung am: 3. Nov. 1976

Berichterstatter:

Professor Dr. H.G.Aurich

Mitberichterstatter:

Professor Dr. F.W.Steuber

Signal-47 Winterer

Es wird die folgende Arbeit durch die Arbeit ausgearbeitet
4. (Kontrolliert die Arbeit unter Berücksichtigung der
Arbeitsergebnisse.)

Meinen Eltern!

Die folgenden Aufgaben sind zu bearbeiten und die
Arbeitsergebnisse zu übermitteln.

In der folgenden Tabelle sind folgende Aufgaben
aufgeführt:

- + = 1. Aufgabe
- ① = 2. Aufgabe
- M = 3. Aufgabe
- Et = 4. Aufgabe

In der folgenden Tabelle sind die Aufgaben und die
Arbeitsergebnisse der Aufgaben zu übermitteln.

Allgemeiner Hinweis:

In der vorliegenden Arbeit sind die Verbindungen durchlaufend mit doppelt unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet.

Die hochgestellten Zahlen verweisen auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

In den Formelbildern wurden folgende Abkürzungen benutzt:

 = tert.-Butylgruppe

 = Phenylgruppe

Ar = aromatischer Rest

Et = Aethylgruppe

Im experimentellen Teil dieser Arbeit sind tabellarisch die Kopplungen der dargestellten Radikale aufgeführt.

	<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
A	<u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
B	<u>ESR-spektroskopische Untersuchungen bei der Oxidation substituierter 1-Hydroxytriazene</u>	6
B 1.1	Darstellung der 1-Hydroxytriazene und Oxi- dation in inerten Lösungsmitteln	6
B 2	Oxidation in Maleinsäurediäthylester und Diäthyläther	10
C	<u>Untersuchungen an Benzotriazolyl-1-oxiden und Analogen</u>	13
C 1	Synthese und allgemeine Eigenschaften der Ausgangsverbindungen: 1-Hydroxybenzotriazole	13
C 2	Charakterisierung des Benzotriazolyl-1- oxids <u>9a</u>	17
C 3	Reaktionen des Benzotriazolyl-1-oxids	21
C 3.1	ESR-spektroskopische Untersuchungen	21
C 3.1.1	Reaktionen mit Aromaten	21
C 3.1.2	Reaktionen mit Doppel- und Dreifach- bindungssystemen	25
C 3.1.3	1,4-Cycloadditionen	29
C 3.1.3.1	Furan	29

C 3.1.3.2	Anthracen	30
C 3.2	Versuche zur präparativen Auswertung : Produktanalyse und Mechanismusaufklärung	34
C 3.2.1	Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol in Benzol	34
C 3.2.1.1	Zur Strukturermittlung von <u>66</u> , <u>57</u> , <u>68</u> und <u>69</u>	35
C 3.2.1.2	Zum Mechanismus der Reaktion	36
C 3.2.2	Oxidation mit Blei (IV)-Salzen in Trifluoressigsäure	38
C 3.2.2.1	ESR-spektroskopische Beobachtungen	39
C 3.2.2.2	Oxidation mit Trifluoressigsäure / Blei- tetraacetat im präparativen Maßstab	41
C 3.2.3	Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol in Thiophen	42
C 3.2.4	Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol in Furan	43
C 4	Ein Modell für die Reaktionsweise des Benzotriazolyl-1-oxids	45
C 4.1	Die Rolle des Lösungsmittels	45
C 4.2	Substituierte Benzotriazolyl-1-oxide	47
C 4.2.1	5-Methoxy-benzotriazolyl-1-oxid	47
C 4.2.2	6-Nitrobenzotriazolyl-1-oxid	50
C 4.2.3	Pyrido (2,3-d) - triazolyl-1-oxid	51
C 4.2.4	6-Methoxy-benzotriazolyl-1-oxid	53

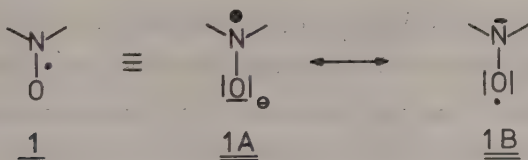
C 4.2.5	4-Aethoxycarbonyl-5-methyl-triazolyl-1-oxid	56
D	<u>Unabhängige Darstellung des o-Nitroso-phenylradikals</u>	60
D 1	1-Hydroxy-benzisoxazolinon-(3)	60
D 2	o-Jodnitrosobenzol	62
D 2.1	Photoreduktionen	63
D 2.2	Reaktionen von o-Jodnitrosobenzol mit Nitriloxiden	67
E	<u>Zum Mechanismus der Reaktion des Benzo-triazolyl-1-oxids mit Nitriloxiden</u>	72
F	<u>Zusammenfassung</u>	73
G	<u>Experimenteller Teil</u>	78
G 1	Allgemeines	78
G 2	Hilfssubstanzen	79
G 3	Durchführung der polarographischen Messungen	80
G 4	Allgemeine Darstellung von Radikallösungen und Aufnahme der ESR-Spektren	81
G 5	Darstellungsmethoden	82

G 5.1	Allgemeine Darstellung der substituierten 1-Hydroxytriazen <u>20</u>	82
G 5.2	Versuche zur Darstellung der Triazenyl- oxide <u>4</u>	83
G 5.3	Darstellung der 1-Hydroxybenzotriazole <u>8</u>	83
G 5.4	Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol in Cyclohexen	84
G 5.5	Darstellung des Aminyloxids <u>63</u>	85
G 5.6	Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol <u>8a</u>	85
G 5.6.1	In Benzol	85
G 5.6.2	Im System Trifluoressigsäure/Benzol/ Bleitetraacetat	86
G 5.6.3	In Thiophen	87
G 5.6.4	In Furan	87
G 5.7	Oxidation von 1-Hydroxy-5-methoxy-benzo- triazol <u>8b</u> in Benzol	88
G 5.8	Darstellung und Reaktionen der substituierten Benzotriazolyl-1-oxide <u>9</u>	88
G 5.9	Oxidation von 1-Hydroxy-4-äthoxycarbonyl-5- methyltriazol <u>40</u> : ESR- und IR-Spektren	89
G 5.10	Versuch zur Darstellung von 1-Hydroxy- benzisoxazolinon-(3) <u>90</u>	90
G 5.11	Darstellung des Aminyloxids <u>92</u>	90

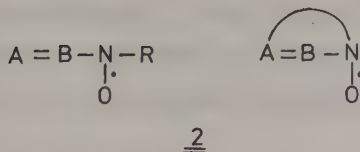
G 5.12	Darstellung von o-Jodnitrosobenzol <u>94a</u>	91
G 5.13	Belichtung von o-Jodnitrosobenzol <u>94a</u>	91
G 5.14	Darstellung von Monodeutero-phenol C_6H_5OD	92
G 5.15	Darstellung der Arylaminyloxide <u>97</u> , <u>98</u> , <u>100</u> und <u>102</u>	93
G 5.16	Darstellung des 1.2.4.-Benzoxadiazolyl-N- oxids <u>112</u>	93
ESR-Kopplungskonstanten der Triazolyl-1-oxide <u>9</u> und ihrer Umwandlungsprodukte		94
ESR-Kopplungskonstanten anderer dargestellten Radikale		95
H	<u>Literaturverzeichnis</u>	96

A Einleitung und Aufgabenstellung

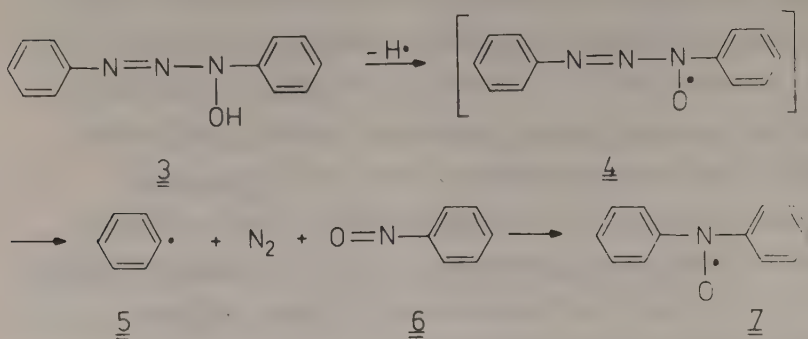
Seitdem man mit der Einführung der ESR-Spektroskopie eine experimentelle Methode in der Hand hatte, die es gestattete, Aussagen über die Spindichteverteilung des einsamen Elektrons in einem Molekül zu machen, erlebte die Radikalchemie einen großen Aufschwung. Unter den organischen Radikalen fanden vor allem Aminyloxide 1 große Beachtung. Diese Radikalklasse zeichnet sich durch ihre große Beständigkeit aus, die auf die Resonanzstabilisierung 1A-1B der Aminyloxidgruppe zurückzuführen ist.



Vor allem H.G.Aurich ¹⁻⁵⁾ untersuchte Aminyloxide des Typs 2 mit konjugierten π -Systemen in direkter Nachbarschaft zum radikalischen Zentrum, um deren Einfluß auf die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons zu prüfen.



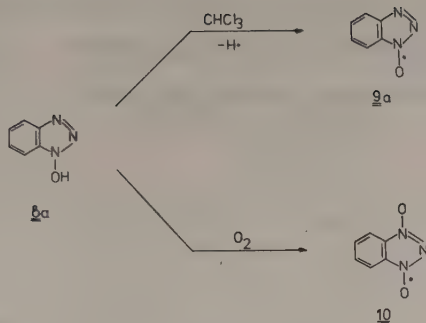
Im Rahmen dieser Untersuchungen versuchte er, das 1,3-Diphenyltriazenyl-1-oxid 4 durch Oxidation des 1-Hydroxy-1,3-diphenyltriazens 3 darzustellen²⁾.



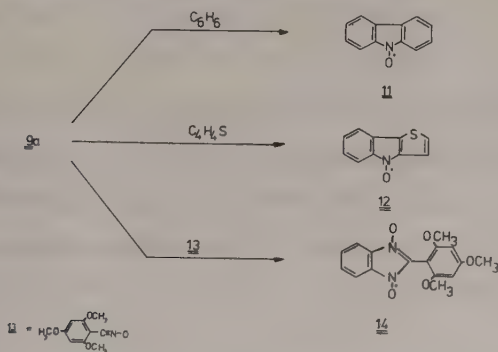
Anstelle des erwarteten Radikals 4 konnte nur das durch Stickstoffabspaltung gebildete Diphenylaminyloxid 7 nachgewiesen werden. Es entsteht aus dem Phenylradikal 5 und Nitrosobenzol 6 durch Spin-trapping⁶⁾. Zu denselben Ergebnissen gelangte auch später eine sowjetische Arbeitsgruppe⁷⁾.

Der erste Nachweis eines Triazenyl-1-oxids gelang 1973 Aurich und Weiss in Form des Benzotriazolyl-1-oxids 9a, als sie Aminyloxide, bei denen Radikalfunktion und mesomeriefähige Gruppe in einem Ring eingebaut sind, eingehend untersuchten.

Man erhält 9a durch Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol 8a unter Ausschluß von Sauerstoff. In Gegenwart von Sauerstoff oder Persäuren entsteht das Benzotriazolyl-1,3-dioxid 10.

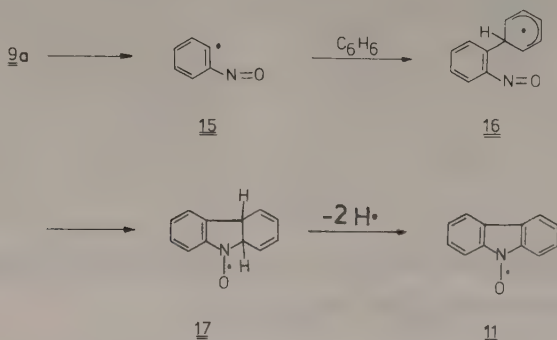


Ueberraschend war das Verhalten des Benzotriazolyl-1-oxids 9a gegenüber elektronenreichen π -Systemen:



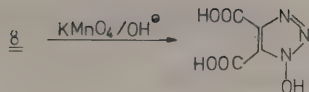
Während 9a in Chloroform sich als tagelang beständig erwies, erhielt man mit Benzol, Thiophen und 2,4,6 Trimethoxybenzoylnitriloxid 13 Folgeradikale, denen man auf Grund ihrer ESR-Spektren die Strukturen des Carbazolyl-9-oxids 11, des Heteroanalogen 12 bzw. des 2-(2',4',6'-Trimethoxyphenyl) benzimidazol-1-3-dioxids 14 zuordnete.

Für die Bildung des Carbazolyl-9-oxids 11 wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, demzufolge aus 9a durch Stickstoffabspaltung das o-Nitrosophenylradikal 15 entsteht, das anschließend ein Benzolmolekül radikalisch angreift.



Über 16 und 17 entsteht unter Ringschluß 11. Analoges sollte für die Umsetzung mit Thiophen gelten. Für die Reaktionen von 9a mit 2,4,6 Trimethoxybenzonitriloxid 13 wurde angenommen, daß die Addition des Nitriloxids mit der Stickstoffabspaltung synchron verläuft.

Diese Ergebnisse waren umso erstaunlicher, als vom Verhalten des Benzotriazolsystems gegenüber Oxidantien bisher einzig bekannt war, daß der Triazolring stabiler als der Benzolkern ist. Man erhält nämlich bei der alkalischen Umsetzung von 1-Hydroxybenzotriazol 9a mit Kaliumpermanganat 1-Hydroxytriazoldicarbonsäure ²⁵⁾.



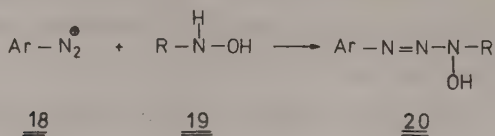
Ziel dieser Arbeit sollte es sein:

- a) durch die Wahl geeigneter Substituenten an 1-Hydroxytriazenen die Beständigkeit von Triazenyl-1-oxiden so zu erhöhen, daß sie ESR-spektroskopisch nachweisbar sind und ihre Folgereaktionen zu untersuchen. Anhand ihrer ESR-Spektren sollten Aussagen über die Spindichteverteilung in diesen Systemen gemacht werden können.
- b) den für die Umwandlungen des Benzotriazolyl-1-oxids 9a vorgeschlagenen Mechanismus durch weitere Versuche zu stützen, und im Zusammenhang damit das für den Reaktionsablauf postulierte o-Nitrosophenylradikal auf unabhängigem Weg darzustellen.
- c) weitere Reaktionen des Benzotriazolyl-1-oxids 9a sowie Stabilisierungseffekte durch Substituenten zu untersuchen.
- d) zu untersuchen, ob die ESR-spektroskopisch verfolgten Reaktionen sich präparativ zur Darstellung neuer Ringsysteme auswerten lassen.

B ESR-spektroskopische Untersuchungen bei der Oxidation substituierter 1-Hydroxytriazene.

B 1.1 Darstellung der 1-Hydroxytriazene und Oxidation in inerten Lösungsmitteln.

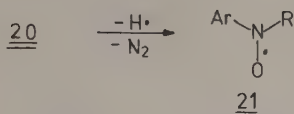
Zur Darstellung der 1-Hydroxytriazene 20 wurden nach Bam-
berger ¹⁰⁻¹²⁾ die Lösungen verschieden substituierter
Aryldiazoniumsalze 18 mit Hydroxylaminen 19 in wässrig-
äthanolischer Lösung bei 0°C umgesetzt. 20c ist schon
früher beschrieben worden ¹³⁾.



	Ar	R
<u>20a</u>		
<u>20b</u>		
<u>20c</u>		
<u>20d</u>		

Alle dargestellten Verbindungen bis auf 20d lieferten
bei ihrer Oxidation in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff Ra-
dikale, deren ESR-Spektren sie eindeutig als die Diaryl- bzw.
Arylalkylaminyloxide 21 auswiesen. Ein Stabilisierungseffekt

durch die angegebenen Gruppen Ar bzw. R konnte nicht erreicht werden. Wie im Falle des 1-Hydroxy-1,3-diphenyltriazens 3 (s. Abschnitt A) findet Stickstoffabspaltung mit anschließendem intermolekularen Spintrapping statt.



Als besonders aussichtsreich für die Bildung eines nachweisbaren Triazenyl-1-oxids wurde die Oxidation von 20d angesehen. Die Pyridin- N -oxidgruppierung sollte als starker Elektronenacceptor einen homolytischen Bruch der N-N-Bindung, der ganz offensichtlich den Zerfall der Triazenyl-1-oxide 4 einleitet, erschweren. Tatsächlich ergab die Oxidation von 20d ein komplexeres ESR-Spektrum, dessen Strukturzuordnung Schwierigkeiten bereitete. Es erschien nicht klar, ob es sich um das Diarylaminyloxid 21d oder um das erwünschte, zu 4 analoge Triazenyl-1-oxid handelte. Um diese Frage zu entscheiden, wurde 21d auf unabhängigem Wege dargestellt:

1-Hydroxy-1,3-diphenyltriazen 3 wurde mit einer benzolischen Lösung, die einen Ueberschuss an 4-Nitroso-pyridin-N-oxid enthielt, versetzt und anschließend oxidiert. Hierbei sollte das entstehende Phenylradikal 5 bei intermolekularem Verlauf der Reaktion bevorzugt von dem im Vergleich

zum gebildeten Nitrosobenzol stärker elektrophilen 4-Nitroso-pyridin-N-oxid 22 unter Bildung von 21d getrappt werden.

Das erhaltene ESR-Spektrum war mit dem des bei der Oxidation des Hydroxytriazens 20d erhaltenen identisch, womit sich die Struktur eines Triazenyl-1-oxids ausschließen läßt.

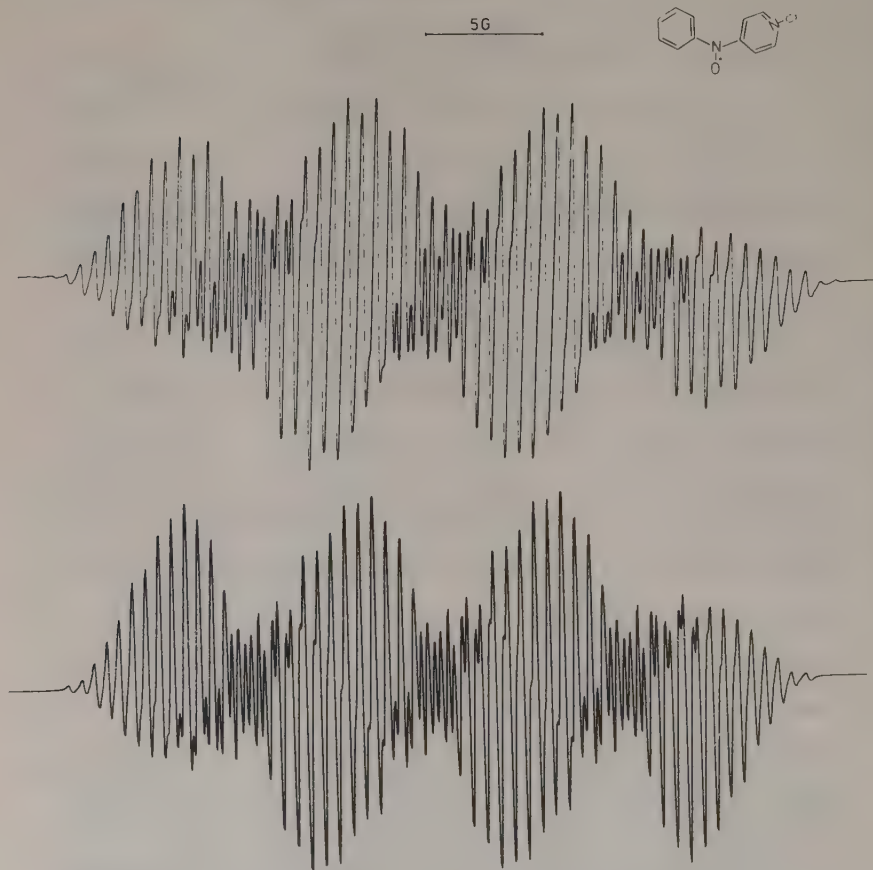
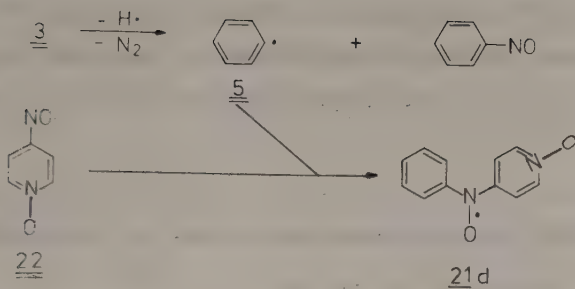


Abbildung 1 ESR-Spektrum von 21d in Benzol, darunter die Computersimulation



Eine Vereinfachung des ESR-Spektrums erreicht man durch die analoge Reaktion mit 20b, die die Zuordnung der einzelnen Kopplungen erleichtert. Man erhält das Diarylradikal 21e, bei dem die zwei äquivalenten m-Kopplungen entfallen.

Auffällig ist bei 21d die im Vergleich zum Diphenylaminyl-oxid 7 stark erniedrigte Kopplung des Stickstoffkerns, die sich sogar in der Größenordnung von p-Dinitrophenylaminyl-oxid 21f bewegt ¹⁵⁾.

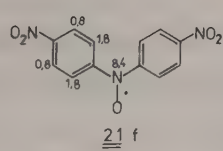
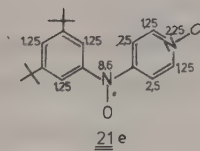
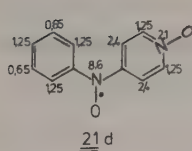
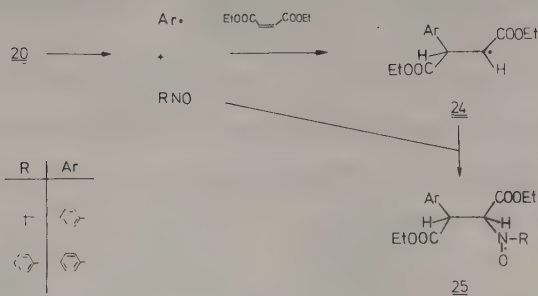


Tabelle 1 Kopplungskonstanten der Radikale 21d und 21e in Benzol. 21f zum Vergleich

Eine Oxidation der Hydroxytriazene 20a-d mit Bleitetraacetat bei -60°C in Cyclopentan findet nicht statt. Es ist anzunehmen, daß bei dieser Temperatur sein Oxidationspotential nicht in ausreichendem Maße zur Geltung kommt.

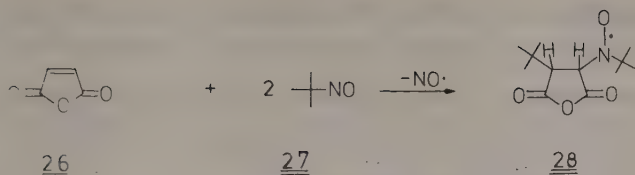
B 2 Oxidation in Maleinsäurediäthylester und Diäthyläther

1-Hydroxybenzotriazolylradikale 9 werden von Lösungsmittelmolekülen, die starke Elektronenacceptoreigenschaften haben, stabilisiert (s. Abschnitt C2). Dabei erweist sich Maleinsäurediäthylester 23 als besonders wirksames Reagens.



Oxidiert man jedoch 1-Hydroxytriazene 20 im letztgenannten Lösungsmittel, so erhält man ESR-Spektren, die nur mit Aminyloxiden der Struktur 25 vereinbar sind.

K.Hahn ¹⁶⁾ hatte festgestellt, daß bei der Belichtung von 2-Methyl-2-nitrosopropan 27 in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid 26 das primär gebildete tert-Butylradikal sich zunächst an das Maleinsäureanhydrid addiert und das so entstandene Sekundärradikal von überschüssiger Nitrosoverbindung zu 28 getrappt wird.

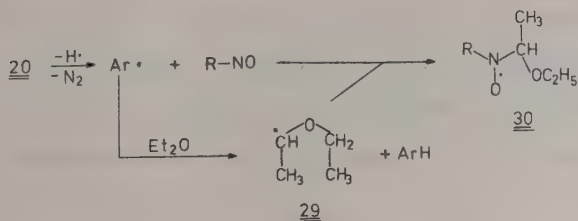


In Analogie dazu addiert sich hier das primär entstehende Arylradikal an die olefinische Doppelbindung unter Bildung von 24. Dieses wird dann von der Nitrosoverbindung zu 25 getrappt.

	a^N	a^H	$a_{o,p}^H$	a_m^H
<u>25a</u>	14,3(1N)	5,1(1H)	-	-
<u>25b</u>	10,7(1N)	5,9(1H)	2,6(3H)	0,59(2H)

Tabelle 2 Kopplungskonstanten der Radikale 25a und 25b in Gauss

In diesem Abschnitt soll noch kurz erwähnt werden, daß auch bei der Oxidation von 1-Hydroxytriazenen 20 in Aether Sekundärradikale gebildet werden, denen die Struktur 30 zukommt und die durch Wasserstoffabstraktion des Arylradikals Ar. mit anschließendem Spin-trap durch die Nitrosoverbindung entstehen.



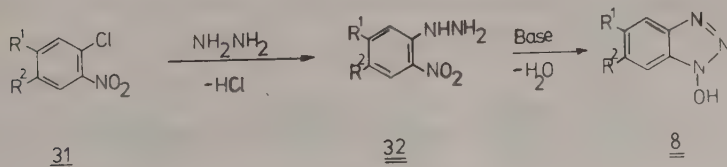
Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß alle getroffenen Maßnahmen zur Stabilisierung von Triazenyloxiden nicht ausreichen, um ihren Zerfall zu verhindern. Die dabei entstehenden Arylradikale bzw. Nitrosoverbindungen erleiden ihrerseits Trap-Reaktionen.

C Untersuchungen an Benzotriazolyl-1-oxiden und Analogen

1-Hydroxybenzotriazol 3a ergibt bei seiner Oxidation das Benzotriazolyloxidradikal 9a. Für die weitere Untersuchung der Folgereaktionen dieser neuen Radikalklasse waren auch verschiedene substituierte Benzotriazolyloxide und damit die entsprechenden substituierten 1-Hydroxybenzotriazole erforderlich.

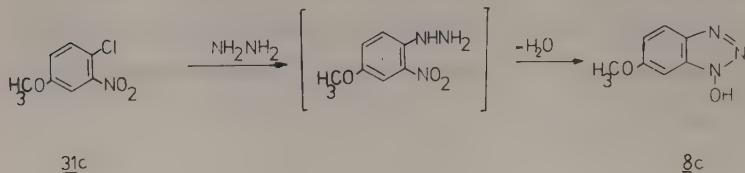
C 1 Synthese und allgemeine Eigenschaften der Ausgangsverbindungen: 1-Hydroxybenzotriazole

1-Hydroxybenzotriazole 8 werden allgemein aus den entsprechenden o-Chlornitroverbindungen 31 durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat zu den o-Nitroarylhydrazinen 32 und anschließende basische Cyclisierung derselben dargestellt ¹⁷⁾. In manchen Fällen kann das Hydrazin selbst die Funktion der Base übernehmen ¹⁸⁾.

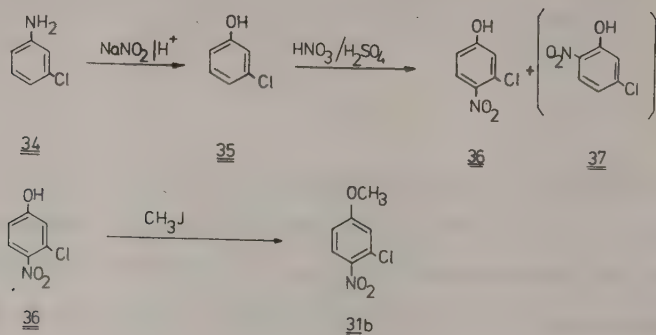


Die Ausbeuten an Hydroxybenzotriazolen sind recht unterschiedlich und hängen weitgehend von den Ringsubstituenten der o-Chlornitroverbindung ab. Es ergeben sich insbesondere Schwierigkeiten, wenn der nucleophile Angriff des Hydrazins

durch Elektronendonorsubstituenten am Ring stark eingeschränkt ist. So erfolgt beispielsweise die Darstellung von 1-Hydroxy-6-methoxybenzotriazol 8c aus dem entsprechenden Chlor-nitro-anisol nur in Ausbeuten von ca. 6%.



Im Gegensatz zu den anderen leicht zugänglichen o-Chlor-nitroverbindungen ist 31b nur auf Umwegen zugänglich. Man geht bei seiner Darstellung zweckmäßigerweise vom m-Chloranilin 34 aus, das nach Diazotierung und Verkochen das entsprechende Phenol 35 liefert. Die Umsetzung mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ergibt die isomeren Nitrierungsprodukte 36 und 37 ²³⁾. Methylierung von 36 führt zum Chlornitroanisol 31b ²⁴⁾, das beim Versetzen mit Hydrazinhydrat über 32b das erwünschte methoxysubstituierte 1-Hydroxybenzotriazol 8b liefert.



Drei verschiedene Verfahren wurden für die Synthese der substituierten 1-Hydroxybenzotriazole angewandt:

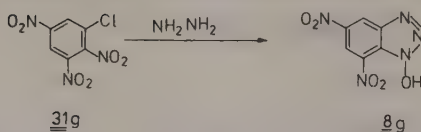
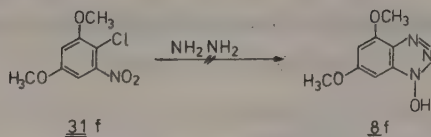
- A) die o-Chlornitroverbindung wird in äthanolischer Lösung mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat refluxiert.
- B) wie A, jedoch im Autoklaven bei 110°C.
- C) ausgehend von o-Nitroarylhydrazin 32 und Cyclisierung mit Triäthylamin im Autoklaven bei 110°C.

Nähere Angaben über die Darstellungsweise finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Ausgangssubstanz	1-Hydroxybenzotriazol	Darst.-Methode
<u>31a</u> o-Chlornitrobenzol	<u>8a</u> 1-Hydroxybenzotriazol ¹⁸⁾	A
<u>31b</u> 3-Chlor-4-nitroanisol	<u>8b</u> 1-Hydroxy-5-methoxybenzotriazol ¹⁹⁾	B
<u>31c</u> 4-Chlor-3-nitroanisol	<u>8c</u> 1-Hydroxy-6-methoxybenzotriazol ¹⁹⁾	B
<u>31d</u> 2,4 Dinitrochlorbenzol	<u>8d</u> 1-Hydroxy-6-nitrobenzotriazol ²²⁾	A
<u>31e</u> 2-Hydroxy-3-nitropyridin ²²⁾	<u>8e</u> 1-Hydroxytriazolo- (4,5-b) pyridin	C

Tabelle 4 Dargestellte 1-Hydroxybenzotriazole

In diesem Rahmen wären noch die beiden doppelt substituierten Hydroxybenzotriazole 8f und 8g von Interesse gewesen.



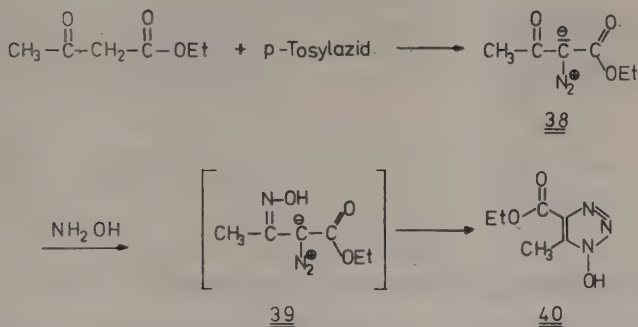
Ein Versuch zur Darstellung von 8f wurde erst gar nicht unternommen, da ein nucleophiler Angriff an das noch nicht beschriebene methoxysubstituierte o-Chlornitrobenzol 31f unwahrscheinlich sein sollte.

Dieses Problem dürfte zwar bei 31g nicht auftreten; der Versuch zur Synthese dieses Trinitrochlorbenzols schlug jedoch fehl. Es ergaben sich vor allem Schwierigkeiten bei denjenigen Stufen, bei denen die isomeren Nitrierungsprodukte getrennt werden sollten.

Als Ersatzmolekül für 8f bzw. 8g wurde das 1-Hydroxytriazol 40 dargestellt, dessen Syntheseweg im folgenden kurz wiedergegeben werden soll:

Der aus Acetessigester und p-Toluolsulfonsäureazid erhaltene Diazoacetessigester 38 wird in einer Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid refluxiert; über das Oxim 39 wird der

Ring zum erwünschten Produkt 1-Hydroxy-4-äthoxycarbonyl-5-methyltriazol 40 geschlossen ²⁶⁾.

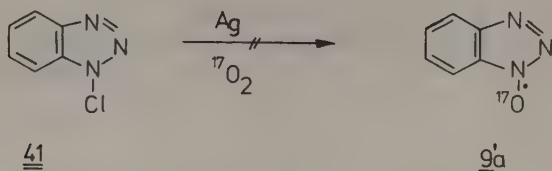


C 2 Charakterisierung des Benzotriazolyl-1-oxids 9a

Wie schon in der Einleitung beschrieben (s. Abschnitt A), erhält man 9a durch Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol mit Bleidioxid unter Ausschluß von Sauerstoff.

Auffällig am ESR-Spektrum ist eine vergleichsweise kleine Stickstoffkopplung von $a^{\text{N}} = 4,4$ Gauss, die W.Weiss ⁹⁾ gestützt auf Vergleiche und weiteren Beobachtungen bei der Untersuchung von Benzimidazolylradikalen zu dem Schluß gelangen ließ, daß die Spindichte am Sauerstoffatom überdurchschnittlich hoch sein sollte. Quantitative Aussagen können nur anhand einer ¹⁷O - Markierung gemacht werden. Verschiedene Versuche zur Darstellung dieses markierten Radikals schlugen fehl. Auch die Reaktion einer Lösung

von 1-Chlorbenzotriazol 41 mit elementarem Silber in Gegenwart von Sauerstoff führt nicht zum erwünschten Aminyloxid 9'a



Erhöhte Spindichte am Sauerstoffatom bedeutet stärkere Verschiebung der Elektronenverteilung in Richtung auf die Grenzformel 1B. Dies wiederum ist gleichzusetzen mit erhöhter Elektrophilie am Sauerstoffatom. Insofern ist die große Tendenz, Wasserstoffatome zu abstrahieren (s.u.) ein indirekter Hinweis für hohe Spindichte am Sauerstoffatom.

Genauere Aussagen über die Oxidationskraft von 9a erhält man durch eine Bestimmung seines Halbstufenpotentials $E_{1/2}$

Dazu wurde im wässrigen, gepufferten Milieu von pH 7 eine polarographische Stromspannungskurve aufgenommen. Sie ergibt für $E_{1/2}$ einen Wert von +0,76 V, der sich ohne Vergiftung der Elektrode beliebig oft reproduzieren läßt und die Reversibilität der Reaktion in diesem Medium zeigt. Der Steigung der Kurve läßt sich außerdem die Wertigkeit des Redoxvorgangs entnehmen:²⁷⁾ der Wert von $\Delta E = 168 \text{ mV}$ deutet auf eine Einelektronenoxidation (ΔE beträgt im Idealfall für solch einen Prozeß 102,8 mV) hin.

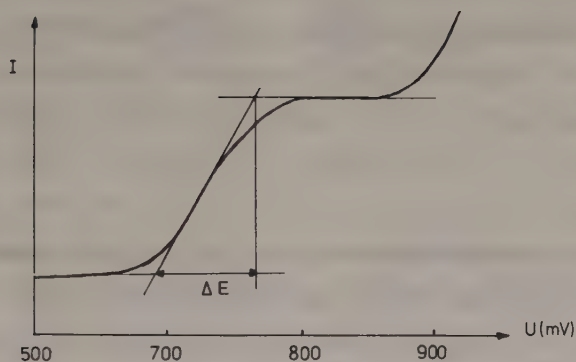
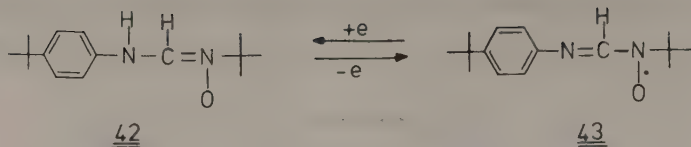


Abbildung 2 Polarogramm von 1-Hydroxybenzotriazol 8a
(wässrige, gepufferte Lösung von pH 7)

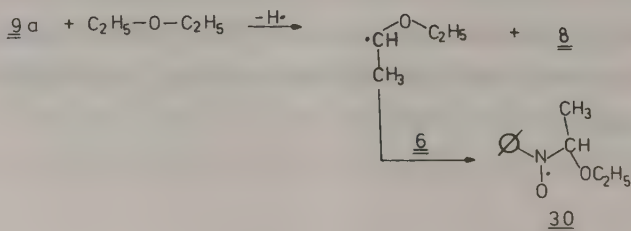
In der Literatur wird als reaktivstes Aminyloxid bei Wasserstoffabstraktionsreaktionen das Porphyrexid genannt ²⁸⁾. Sein Halbstufenpotential wird mit +0,72 V angegeben, ohne daß jedoch nähere Angaben über das Milieu gemacht werden würden. Da polarographische Untersuchungen von Hydroxylaminen bisher nur in Einzelfällen gemacht wurden und die jeweiligen Versuchsbedingungen stark differieren ²⁹⁾, ergibt sich nicht die Möglichkeit für einen direkten Vergleich des Oxidationspotentials. Aus diesem Grunde wurde unter den analogen Bedingungen das Azomethinaminyloxid 42 polarographisch vermessen.



Es zeigt ein Halbstufenpotential von + 0,54 V und liegt damit deutlich unter dem für 9a ermittelten Wert.

Eine typische Reaktion des Benzotriazolyl-1-oxids 9a, bei der vermutlich H-Atome abstrahiert werden, findet man bei seiner Umsetzung mit Toluol im Doppelrohr: gibt man eine Lösung von 9a in Chloroform zu Toluol, so verschwindet das Primärradikal. Ein Carbazolyl-1-oxidanalogenes kann nicht nachgewiesen werden.

Wird die analoge Umsetzung mit Aether in Gegenwart von Nitrosobenzol 6 durchgeführt, so erhält man das Phenylalkylaminyloxid 30. Es wurde bereits in Abschnitt B 2 beschrieben. 9a abstrahiert Wasserstoff aus dem Aether, das gebildete 1-Aethoxy-äthyl-Radikal wird von Nitrosobenzol getrappt. In reinem Aether erhält man kein ESR-Signal.



Zur weiteren Charakterisierung von 9a soll noch gesagt werden, daß seine Beständigkeit in hohem Maße von der Wahl des Lösungsmittels abhängig ist. So ist 9a beispielsweise in Maleinsäureester, Nitrobenzol und Benzonitril wochenlang nachweisbar, in Benzol dagegen nicht erfaßbar: man erhält sofort das Folgeradikal 11. Dieser Befund legt nahe, daß 9a durch Lösungsmittelmoleküle mit Acceptoreigenschaften stabilisiert wird. Dabei ist es in diesem Zusammenhang interessant, daß Buchachenko ³⁰⁾ und Murata ³¹⁾ bei Dialkylaminyloxiden experimentell einen Elektronentransfer mit Acceptormolekülen nachweisen konnten, nicht aber bei Donormolekülen.

C 3 Reaktionen des Benzotriazolyl-1-oxids

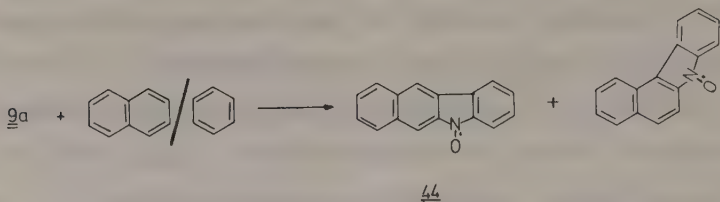
C 3.1 ESR-spektroskopische Untersuchungen

C 3.1.1 Reaktionen mit Aromaten

Aehnlich wie Benzol verhält sich Naphthalin bei seiner Umsetzung mit 9a : es entsteht das Aminyloxid 44, dessen ESR-Spektrum eine komplizierte Hyperfeinstruktur aufweist, und dem einzig eine Stickstoffkopplung mit $a^N = 6,35$ Gauss zu entnehmen ist (Carbazolyl-1-oxid 11 = $6,75$ Gauss).

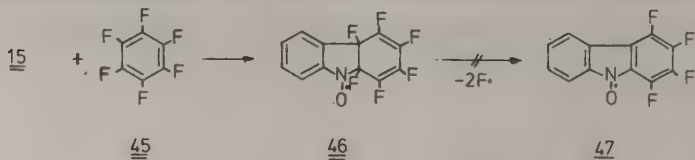
Die wachsende Destabilisierung von 9a mit zunehmenden Donoreigenschaften des Reaktionspartners wird durch folgenden Versuch belegt:

Versetzt man im Doppelrohr eine Lösung des Benzotriazolyl-1-oxids 9a in Chloroform mit einer in Tetrachlorkohlenstoff verdünnten Mischung von Benzol und Naphthalin im Verhältnis 1:1, so reagiert 9a fast ausschließlich mit Naphthalin zum Folgeradikal 44.



Es zeigt sich, daß 9a bevorzugt mit dem elektronenreichen π -System in Wechselwirkung tritt, wobei wahrscheinlich ein Donor/Acceptorkomplex Naphthalin/9a gebildet wird, der die Stickstoffabspaltung einleitet. Es erschien deshalb interessant, das Verhalten von 9a gegenüber anderen aromatischen Systemen zu untersuchen.

Hexafluorbenzol 45 ist in diesem Falle aus einem weiteren Grunde von Interesse: es sollte einen ersten Hinweis für die Richtigkeit des für die Reaktion von 9a mit Aromaten vorgeschlagenen Mechanismus liefern, da angenommen werden muß, daß der Angriff des o-Nitrosophenylradikals 15 analog der Umsetzung mit Benzol das cyclische Aminyloxid 46 ergibt. Eine Weiteroxidation zum Carbazolyloxidanalogen 47 sollte dagegen auszuschließen sein.



Das ESR-Spektrum (s. Abb. 3) bestätigt diese Annahme: es wird beherrscht von einer relativ hohen Fluorkopplung $a^F = 31,0$ Gauss, die dem sich in unmittelbarer Nachbarschaft

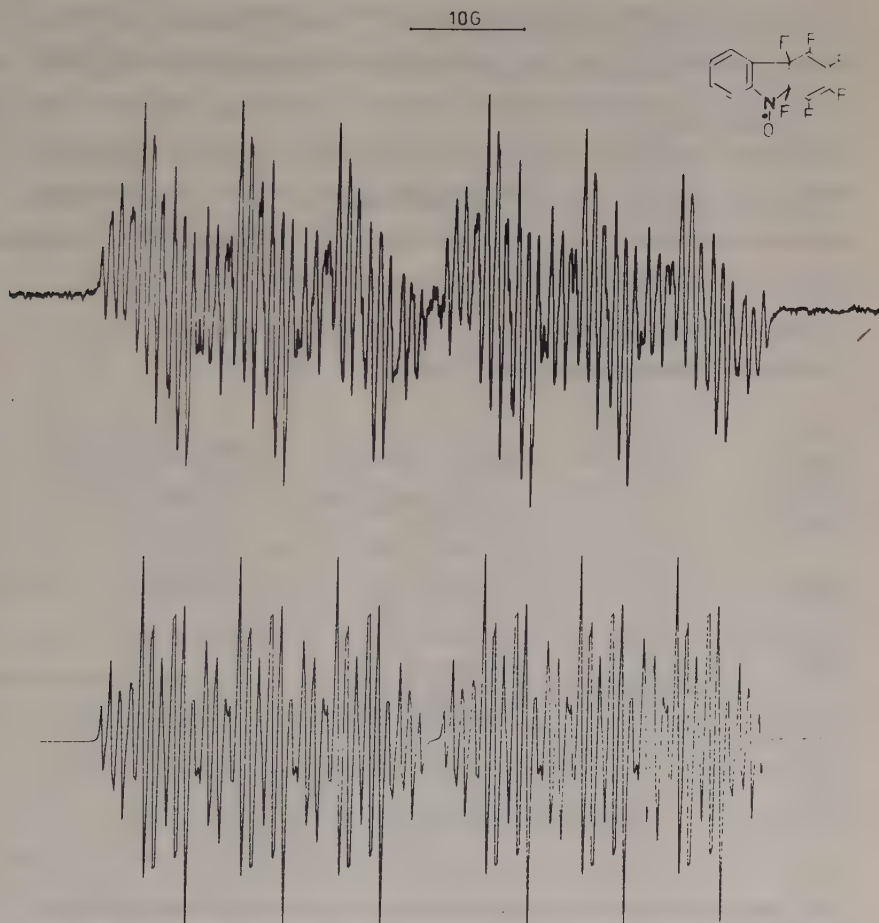
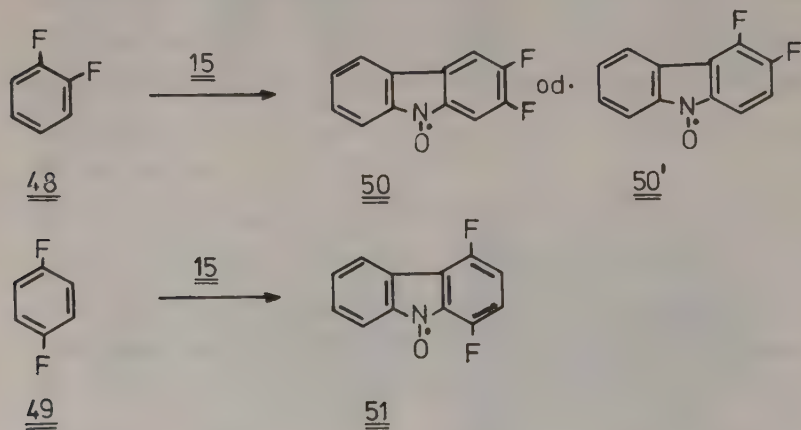


Abbildung 3 ESR-Spektrum von 46, darunter die Computersimulation

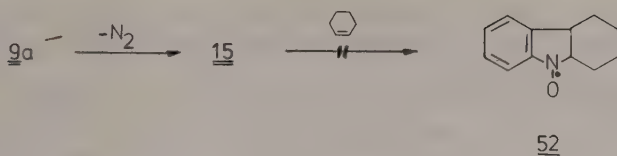
zur Radikalfunktion befindlichen Fluoratom zuzuordnen ist. Die restlichen Kopplungen sind im Vergleich zu Arylaminyloxiden leicht erniedrigt, eine Folge der Einebnung und erhöhten Delokalisierungsmöglichkeit des ungepaarten Elektrons in diesem System. Ein weiterer Hinweis darauf, daß es sich dabei tatsächlich um das Arylalkylaminyloxidanaloge 46 und nicht um das entsprechende Carbazolyl-1-oxid 47 handelt, ergibt sich durch die Umsetzung mit o-Difluor- bzw. p-Difluorbenzol 48 und 49 und anschließende Analyse der ESR-Spektren. Die entstehenden fluorsubstituierten Carbazolyl-1-oxide 50 bzw. 50' und 51 liefern fast identische ESR-Spektren. Die größte Fluorkopplung beträgt $a^F = 5,8$ Gauss und muß den o- bzw. p-ständigen Atomen zugeordnet werden.



Die Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten Fluorbenzole 45, 48 und 49 ist gegenüber der analogen Umsetzung mit Benzol deutlich erniedrigt.

C 3.1.2 Reaktionen mit Doppel- und Dreifachbindungs- systemen

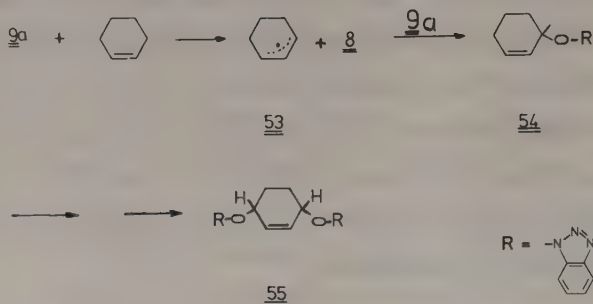
Nachdem festgestellt wurde, daß 9a bevorzugt mit π -elektronenreichen Verbindungen unter Stickstoffabspaltung und Bildung von ringgeschlossenen Aminyloxiden reagiert, lag es nahe, das Verhalten gegenüber Olefinen zu untersuchen, da diese auch in der Lage sein sollten, cyclische Radikale zu liefern. So sollte beispielsweise bei der Reaktion von 9a mit Cyclohexen ein Radikal der Struktur 52 entstehen.



In diesem Falle trat jedoch kein ESR-Signal auf. Es stellte sich die Frage, wie 9a mit Cyclohexen reagiert, da eine Verfärbung der Reaktionslösung und dünnschichtchromatographische Untersuchung zeigten, daß eine Umsetzung stattgefunden hat. Dazu wurde die Reaktion im präparativen Maßstab durchgeführt.

Nach Trennung des Reaktionsgemisches erhält man als Hauptprodukt die Verbindung 55, die durch radikalische Substitution in der Allylstellung des Cyclohexenringes entsteht. Wie in schon vorher besprochenen Fällen (s. Abschnitt C 2) tritt hier die Fähigkeit des Benzotriazolyloxids 9a, Wasserstoffatome zu abstrahieren, in den Vordergrund: das entstehende

Allylradikal 53 kombiniert anschließend mit einem weiteren Benzotriazolyloxidmolekül zu 54, aus dem nach demselben Schema 55 entsteht.



Im ^1H -NMR-Spektrum von 55 findet man das Signal der insgesamt acht aromatischen Protonen im Bereich von $\delta = 7,3\text{--}8,0$ ppm. Bei dem Singulett bei $\delta = 6,3$ ppm handelt es sich, wie ein Vergleichsspektrum des Cyclohexens zeigt, um die beiden Vinylprotonen. Die starke Verschiebung der allylständigen Protonen nach tiefem Feld ($\delta = 5,2$ ppm) kommt wahrscheinlich durch einen Anisotropieeffekt der Benzotriazolringe zustande.

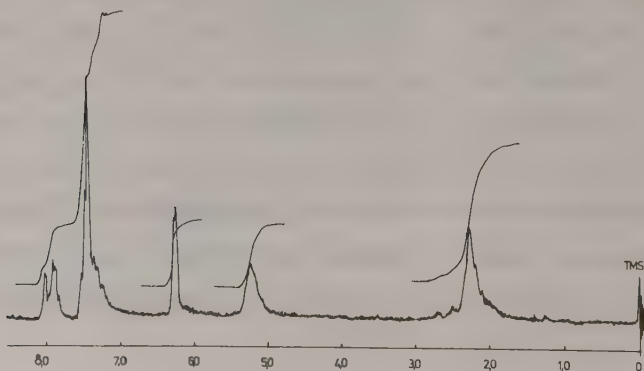
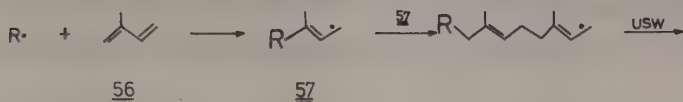


Abbildung 4 ^1H -NMR-Spektrum von 55 in CDCl_3

Auch mit Isopren 56 als Reaktionspartner kann ESR-spektroskopisch kein Radikal nachgewiesen werden. Die Probe wird im ESR-Rohr jedoch zunehmend zähflüssiger und anschließend fest.



$R = 9a$

Es ist anzunehmen, daß in diesem Falle 9 ein Isoprenmolekül elektrophil angreift und über 57 den Start einer Radikalkettenreaktion induziert, die zu einer Polymerisation führt.

Bei der Reaktion des Benzotriazolyloxids mit Doppelbindungssystemen ergeben sich nur dann Sekundärradikale mit gleichzeitiger Stickstoffabspaltung, wenn ein aromatischer Rest Bestandteil des Olefins ist.

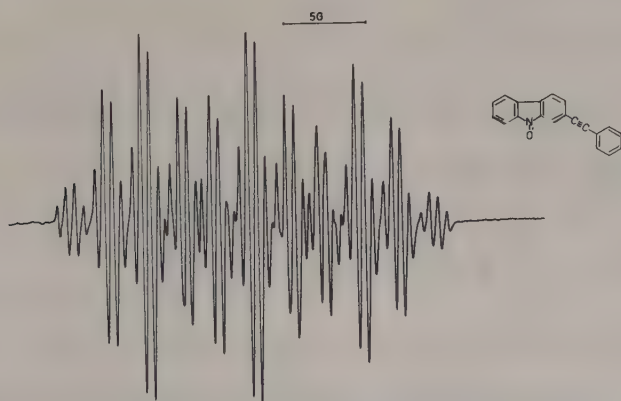
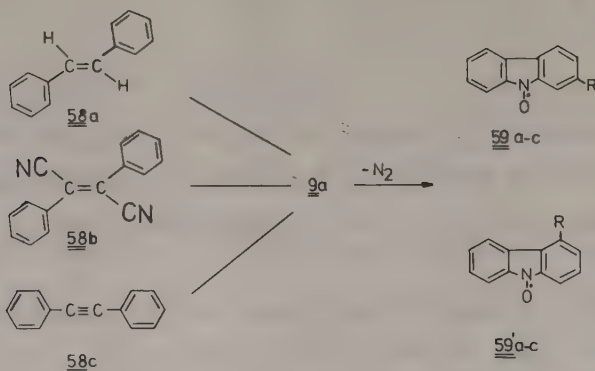


Abbildung 5 ESR-Spektrum von 59c bzw. 59'c

So erhält man mit Stilben 58a und 1,2-Diphenyldicyanäthylen 58b die substituierten Carbazolyl-1-oxide 59a und 59b. Sie entstehen durch den Angriff des o-Nitrosophenylradikals in der p-Stellung des Aromaten. Zwar ist der alternative Angriff in der o-Stellung, der zu den Radikalen 59' führt, nicht auszuschließen, aus sterischen Gründen erscheint er unwahrscheinlich.



	R	a_{NO}^{H}	$a_{\text{sonst.}}$		
<u>59a</u>		6,65	2,40(4H)	0,60(3H)	0,20(1H)
<u>59b</u>		6,40	2,30(4H)	0,55(3H)	
<u>59c</u>		6,55	2,30(4H)	0,57(3H)	

Tabelle 5 ESR-Kopplungskonstanten der substituierten Carbazolyl-1-oxide 59a-c in Gauss

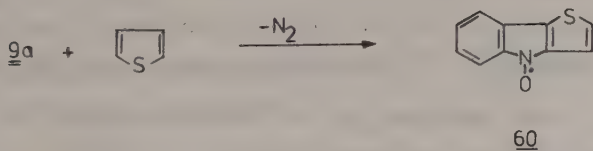
Die analogen Substanzen mit einer Dreifachbindung wie das Phenylacetylen 58c reagieren in der beschriebenen Art und Weise zum 59c bzw. 59'c .

Im Prinzip wäre bei den beschriebenen Verbindungen die Bildung von Diradikalen möglich, dafür bieten jedoch die ESR-Spektren keine Anhaltspunkte.

C 3.1.3 1,4-Cycloadditionen

C 3.1.3.1 Furan

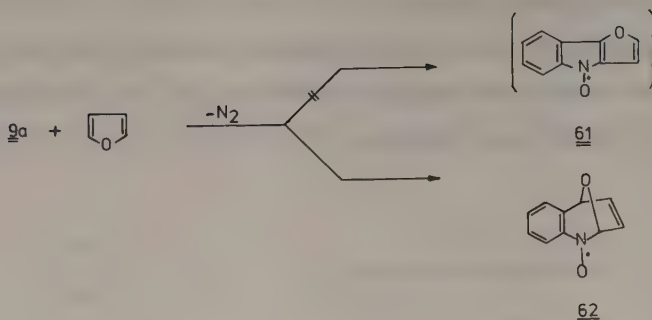
Das Benzotriazolyl-1-oxid ist auch in der Lage mit Heteroaromaten Folgeradikale zu bilden.



So erhielten Aurich und Weiss ⁹⁾ bei der Umsetzung mit Thio- phen ein Radikal, dem sie die Struktur 60 zuschrieben. Diese Struktur wurde später abgesichert (s. Abschnitt C 3.2.2). Für den Reaktionsmechanismus sollte das für die anderen Aro- maten Gesagte gelten.

Auch bei der analogen Umsetzung mit Furan erhält man ein Fol- geradikal. Das ESR-Spektrum deutet jedoch in diesem Falle da- rauf hin, daß 9a unter Stickstoffabspaltung mit dem Substrat

unter Bildung von 62 eine 1,4-Cycloaddition eingeht.



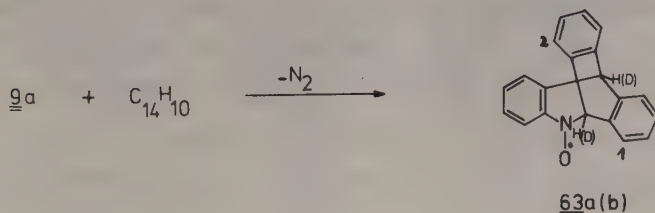
Gestützt wird die Struktur von 62 durch die im Vergleich zu den vorher untersuchten Carbazolyl-1-oxiden erhöhte Stickstoffkopplungskonstante von $a^N = 8,7$ Gauss, die sich vielmehr mit dem Aminyloxid 46 vergleichen läßt. Auch die restlichen Kopplungen von 46 stimmen sehr gut mit den hier gefundenen Werten überein (s. Tabelle 6). Dieses verschiedene Verhalten von Thiophen bzw. Furan gegenüber 9a ist im unterschiedlichen aromatischen Charakter der beiden Verbindungen zu sehen, der beim Schwefelheterocyclus weit besser ausgeprägt ist. Das zeigt unter anderem auch die Tatsache, daß Thiophen im Gegensatz zu Furan keine Diels-Alder Additionen eingeht.

C 3.1.3.2 Anthracen

Natürlich sollten andere Dienkomponenten in gleicher Weise reagieren. Versuche mit Cyclopentadien als Substrat schlagen jedoch

fehl. Es ist anzunehmen, daß in diesem Falle die Wasserstoff-abstraktionsreaktion in den Vordergrund tritt; und zwar entweder bei Cyclopentadien selbst oder noch wahrscheinlicher bei Dicyclopentadien, seiner dimeren Form, die vor allem an den Brückenkopf-C-Atomen leicht abstrahierbare Wasserstoffatome trägt.

Anders verhält sich Anthracen: eine Lösung dieser Verbindung in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform ergibt mit 9a das Aminyloxidradikal 63a, das eine trypticenähnliche Struktur aufweist. Es entsteht durch 1,4-Cycloaddition.



Zur Absicherung dieser Struktur wurde Anthracen selektiv in 9- und 10-Stellung deuteriert.

	a_{NO}^{N}		$a_{\text{sonst.}}$		
<u>62</u>	8,7	2,80(2H)	0,85(2H)	0,47(1H)	
<u>63a</u>	10,75	2,97(2H)	0,94(2H)	0,57(1H)	0,18(3H)
<u>63b</u>	10,75	2,97(2H)	0,94(2H)	-	0,18(2H)
<u>65</u>	9,35	3,0 (2H)	0,95(2H)		

Tabelle 6 ESR Kopplungskonstanten der Radikale 62, 63 und

65 in Gauss

Diese markierte Verbindung ergibt Radikal 63b, bei dem die Kopplung mit 0,57 Gauss und eine der drei Kopplungen mit 0,18 Gauss entfallen. Dadurch wird die Zuordnung der restlichen Protonen erleichtert.

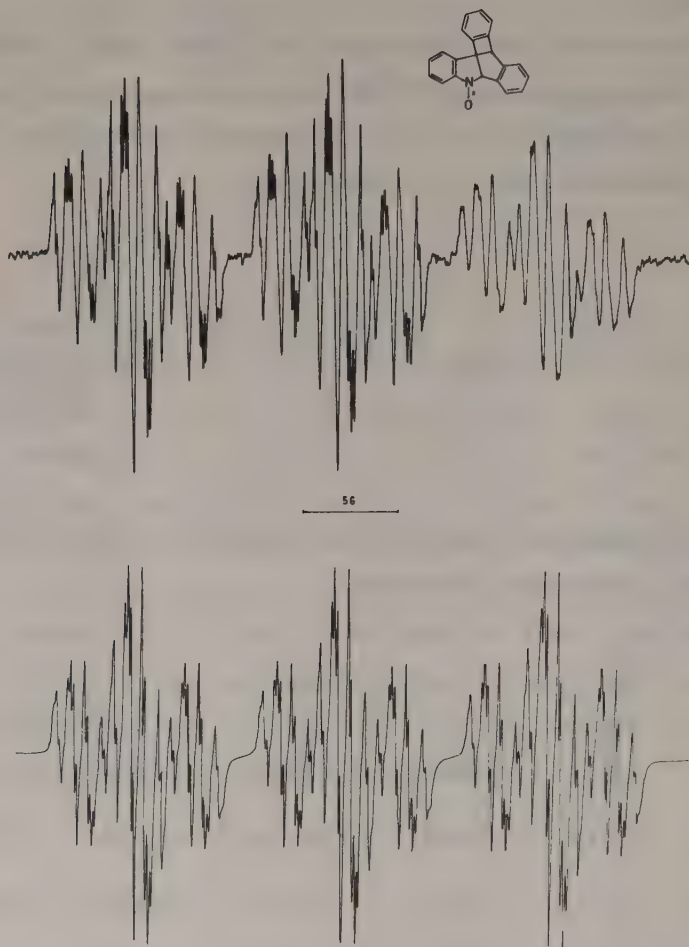
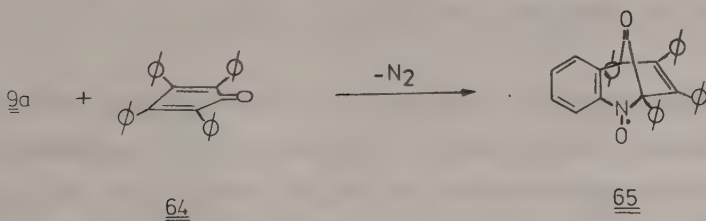


Abbildung 6 ESR-Spektrum von 63b . Darunter die Computersimulation

Wie die Kopplungen mit jeweils 0,18 Gauss zugeordnet werden müssen, läßt sich anhand von Dreidingmodellen beurteilen. Es müßte sich hierbei um jeweils ein ortho-ständiges Proton der benachbarten aromatischen Kerne handeln (in 63 mit 1 bzw. 2 gekennzeichnet), deren chemische Umgebung identisch ist.

Zum Abschluß sei noch gesagt, daß das Benzotriazolyl-1-oxid 9a offenbar bevorzugt 1,4-Cycloadditionen eingeht, wenn ihm ein Reaktionspartner zur Verfügung steht, der Angriffszentren mit aromatischem Charakter bietet und selbst Dienkomponente ist. Diese Eigenschaften finden sich beim Tetraphenylcyclopentadienon 64 vereint. Trotz der vier Phenylkerne bildet es mit 9a ausschließlich das Aminyloxid 65. Entsprechendes beobachtet man auch mit einer stark verdünnten Lösung von Anthracen in Benzol: es reagiert ausschließlich das Anthracen in der soeben erläuterten Art und Weise.



Für die beschriebenen 1,4-Cycloadditionen sind prinzipiell zwei Mechanismen denkbar:

- die Dienkomponente reagiert mit den Benzotriazolyl-1-oxid unter Stickstoffabspaltung in einer Synchronreaktion
- aus 9a bildet sich unter Stickstoffabspaltung das o-Nitroso-phenylradikal 15, das anschließend die Dienkomponente angreift.

Es lassen sich aber auch Mechanismen formulieren, die zwischen diesen beiden Extremen liegen.

Die Argumente, die sowohl für a) als auch für b) sprechen, werden abschließend im letzten Kapitel erörtert. Hier sei lediglich vorweggenommen, daß eine eindeutige Aussage nicht gemacht werden kann.

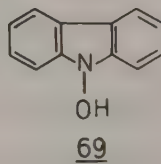
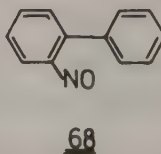
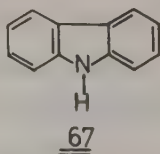
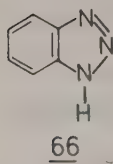
C 3.2 Versuche zur präparativen Auswertung.

Produktanalyse und Mechanismusaufklärung.

C 3.2.1 Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol in Benzol

Eine weitere Aufklärung der Reaktion erhoffte man sich durch die Ermittlung der nicht-radikalischen Reaktionsprodukte. Zu diesem Zwecke wurde die Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol 8a in Benzol im präparativen Maßstab durchgeführt.

Den höchsten Umsatz (er wurde aus der entwickelten Stickstoffmenge errechnet und betrug 14%) erhielt man bei folgendem Ansatz: 5g Hydroxybenzotriazol 8a, 20g Bleidioxid und 100ml Benzol werden unter Stickstoffatmosphäre (zur Unterbindung der Bildung des Benzotriazolyl-1,3-dioxids 10) bei kräftigem Rühren 64 Stunden lang refluxiert.



Eine dünnschichtchromatographische Trennung des Reaktionsgemisches liefert als Produkte Benzotriazol 66, Carbazol 67 (19%), o-Nitrosobiphenyl 68 (13%) und N-Hydroxycarbazol 69 (5%).

C 3.2.1.1 Zur Strukturermittlung von 66, 67, 68 und 69

Benzotriazol 66, Carbazol 67 und o-Nitrosobiphenyl 68 wurden anhand ihrer Schmelzpunkte und durch Vergleich ihrer IR-Spektren mit denen authentischer Proben identifiziert. Die Struktur von 68 wurde durch die Aufnahme eines Massenspektrums zusätzlich abgesichert.

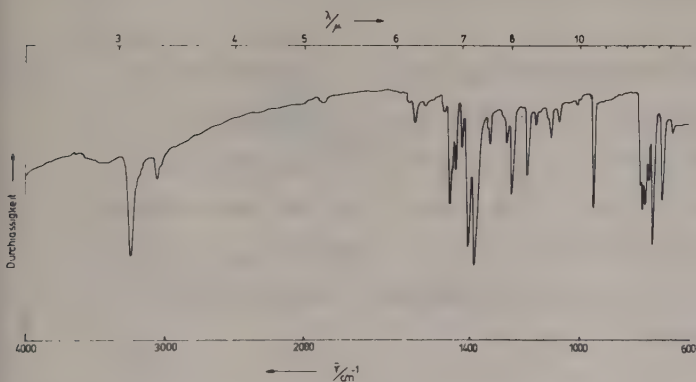


Abbildung 7 IR-Spektrum von 69 in KBr

Neben dem Molekularpeak von $M^+ = 183$ (100%) findet sich ein Schlüsselbruchstück mit $m/e = 153$ (90%), das durch die für Nitrosoverbindungen charakteristische Abspaltung von Stickstoffmonoxid entsteht.

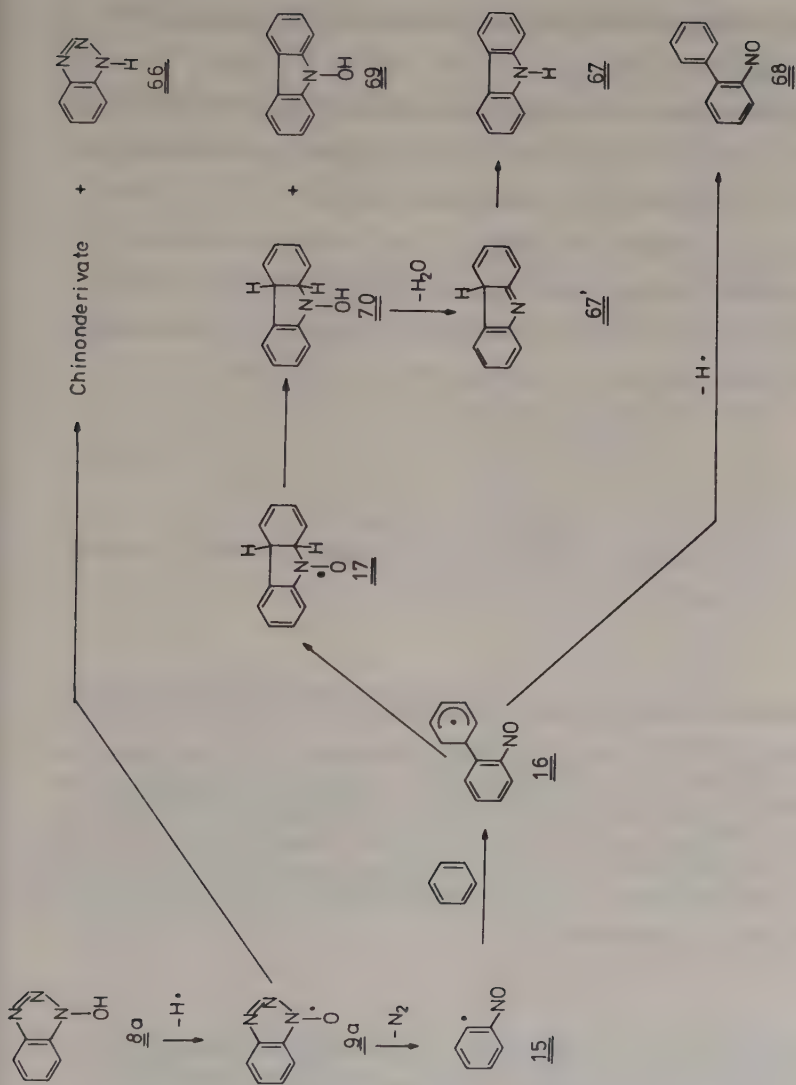
Das bisher noch nicht beschriebene 1-Hydroxycarbazol 69, ebenfalls mit einem Molekularpeak von $M^+ = 183$ (100%), weist im Massenspektrum ein Schlüsselbruchstück mit der Massenzahl $m/e = 167$ (82%) auf, entstanden durch die Abspaltung eines Sauerstoffatoms. Am prägnantesten unterscheidet sich 69 von 68 durch eine starke OH-Valenzschwingungsbande bei 3.250 cm^{-1} im Infrarotspektrum. Die Oxidation von 69 in Benzol als Lösungsmittel ergab erwartungsgemäß das Carbazolyl-1-oxid 11.

C 3.2.1.2 Zum Mechanismus der Reaktion

Die Bildung der Verbindungen 67, 68 und 69 bestätigt den von Aurich und Weiss ⁹⁾ vorgeschlagenen Mechanismus: Das Benzotriazolyl-1-oxid 9a spaltet unter Bildung des o-Nitrosophenylradikals 15 Stickstoff ab, das seinerseits ein Benzolmolekül angreift und das Trappprodukt 16 bildet. 16 hat offensichtlich zwei verschiedene Möglichkeiten weiterzureagieren:

- a) unter Ringschluß durch intramolekulares Spin-trapping zu 17
- b) durch weitere Dehydrierung zum o-Nitrosobiphenyl 68

Im Falle von a) erscheint eine Disproportionierung von 17



Reaktionsschema der Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol 8a in Benzol

zu N-Hydroxycarbazol 69 und einer reduzierten Stufe 70 plausibel (s. Reaktionsschema S. 37). Aus dieser Stufe läßt sich durch Wasserabspaltung mit 67' ein Tautomeres des Carbazols formulieren, das sich zu Carbazol 69 umlagert.

Damit wäre die mögliche Bildung dreier Substanzen erklärt. Bei der vierten, dem Benzotriazol 66, muß notwendigerweise ein Reduktionsschritt angenommen werden.

Aus der Literatur ist bekannt, daß verdünnte Lösungen arylsubstituierter Aminyloxide beim Einengen zu Benzochinonderivaten und Amin disproportionieren ³²⁾. Wahrscheinlich kann auch 9a in analoger Weise reagieren.

C 3.2.2 Oxidation mit Blei (IV)-Salzen in Trifluoressigsäure

Anlass zu dieser Untersuchung gab die Beobachtung mehrerer Autoren ³³⁻³⁵⁾, daß die Oxidationskraft u.a. von Blei (IV)-Salzen durch Trifluoressigsäure erheblich erhöht wird. Kochi ³⁵⁾ gelang es sogar auf diese Weise, mit Kobalt (III)-trifluoracetaten in Trifluoressigsäure aromatische Kationenradikale zu erzeugen.

C 3.2.2.1 ESR-spektroskopische Beobachtungen

Die Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol 8a mit Bleidioxid in einer Mischung aus Trifluoressigsäure und Benzol liefert sofort eine grasgrüne Lösung, die -wie die ESR-spektroskopische Untersuchung zeigt- das Carbazol-9-oxid-Radikalkation 71 enthält.

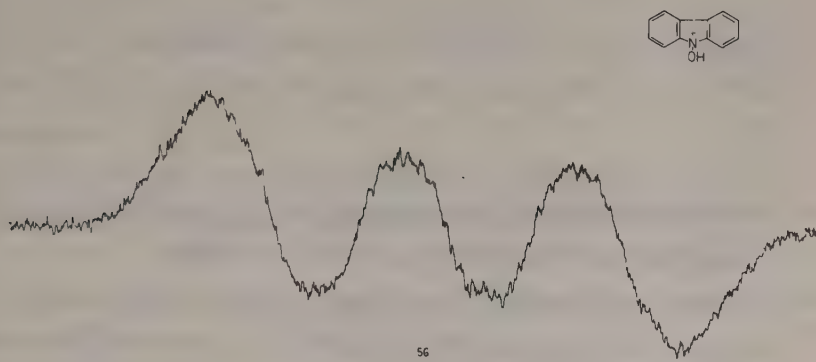


Abbildung 8 ESR-Spektrum von 71

Die Stickstoffkopplung beträgt annähernd 8,8 Gauss.^{x)}

Die grüne Farbe schlägt unter kontinuierlichem Gasen der Probe allmählich nach braun um, und nach fünf Minuten ist kein Radikal mehr nachweisbar.

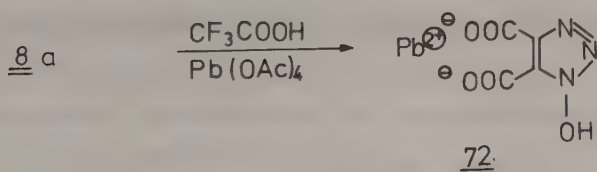
x) eine bessere Auflösung des Spektrums war aus technischen Gründen nicht möglich, da in den für extrem polaren Lösungsmitteln üblichen ESR-Röhrchen mit einer lichten Weite von ca. 1mm das entstehende Gas (Stickstoff bzw. Kohlendioxid) Blasen bildete. Hierdurch wurde eine Aufnahme des ESR-Spektrums in diesem Röhrchen unmöglich gemacht.

C 3.2.2.2 Oxidation mit Trifluoressigsäure/ Bleitetraacetat im präparativen Maßstab

Das starke Gasen des Reaktionsgemisches aus 1-Hydroxybenzotriazol 8a, Benzol und Bleitetraacetat bei Zugabe von Trifluoressigsäure ließ vermuten, daß durch das erhöhte Oxidationspotential des Blei (IV)-Salzes der Umsatz der Reaktion größer wäre. Dies war jedoch nicht in der erwünschten Richtung der Fall.

Unter den genannten Reaktionsbedingungen tritt der schon lange bekannte oxidative Abbau des Benzolringes in den Vordergrund: ^{22,25)}

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergibt in der Hauptsache das Bleisalz der 1-Hydroxytriazoldicarbonsäure 72.



Seine Identität wurde IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe nachgewiesen ³⁸⁾.

Weitere Versuche mit Kaliumdichromat, Kupfer (I)-chlorid und Wasserstoffsuperoxid/ Wolframat als Oxidationsmittel wurden durchgeführt, ohne zum gewünschten Ergebnis zu gelangen.

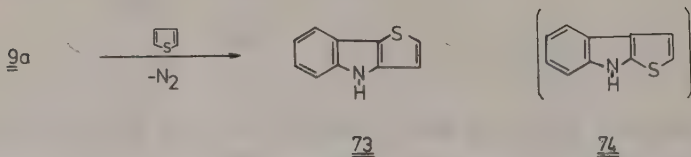
C 3.2.3 Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol in Thiophen

Im genannten Falle erhielten Aurich und Weiss ⁹⁾ ein ESR-Spektrum, dem sie die Struktur des Radikals 12 zuordneten.

Anhand dieses Versuches sollte untersucht werden ob:

- durch Isolierung entsprechender Verbindungen diese Interpretation gestützt werden kann
- der Umsatz der Reaktion, der sich im Falle des Benzols für eine präparative Auswertung als zu niedrig erwiesen hatte, in diesem Falle höher lag. Dabei hätte man auf einem verhältnismäßig einfachen Weg Zugang zu einer Reihe neuer heterocyclischer Verbindungen.

Die Umsetzung, die unter den für Benzol analogen Bedingungen durchgeführt wurde, lieferte zwei Produkte, von denen nur das bisher unbeschriebene 4-H-Thieno (3,2-b) indol 73 isoliert werden konnte.



Das Massenspektrum mit einem Molekularpeak von $M^+ = 173$ enthält zusätzlich eine $M^+ + 2$ Spitze von ca. 2% der Höhe von M^+ , die der natürlichen Häufigkeit des Schwefelisotopen ³⁴S entspricht.

Für die isolierte Verbindung kann zwar die alternative Struktur 74 nicht ausgeschlossen werden, da aber ein radikalischer Angriff an Thiophen bevorzugt in 2-bzw. 5-Stellung erfolgt ³⁹⁾, gilt die Struktur 73 als die wahrscheinlichere. Auch hier blieb der Umsatz der Reaktion nach mehrmaliger Veränderung der Reaktionsbedingungen ähnlich gering wie bei Benzol.

C 3.2.4 Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol in Furan

Die Untersuchung der Umsetzungsprodukte mit Furan erschien besonders interessant, da anhand ESR-spektroskopisch ermittelter Daten geschlossen werden mußte, daß das Benzotriazolyl-1-oxid 9a in diesem Falle mit dem Substrat eine 1,4-Cycloaddition eingeht (s. Abschnitt C 3.1.3.1).

Leider konnte aus dem Reaktionsgemisch keine Verbindung isoliert werden, die die oben genannte These stützt.

Entweder handelt es sich hierbei um eine Nebenreaktion, oder die entsprechende Verbindung ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht beständig.

Es wurde einzig und allein eine Substanz gefunden, deren Massenspektrum und Elementaranalyse auf die Bildung von 75 hinweist.



Wie im Falle des Thiophens kann auch hier der alternative Angriff in die 3-bzw. 4-Stellung des Furanmoleküls nicht ausgeschlossen werden.

Interessant ist, daß wiederum ein Produkt isoliert wurde, das durch radikalischen Angriff von 9a an Furan gebildet wird und 9a nicht in der bisher beobachteten Art und Weise Stickstoff abspaltet.

Zusammenfassend läßt sich über diese präparativen Untersuchungen folgendes sagen:

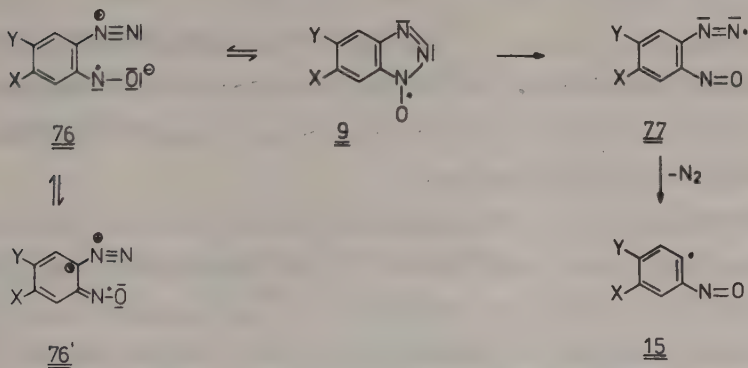
- a) die Produktanalyse bestätigt den von Aurich und Weiss ⁹⁾ postulierten Mechanismus
- b) der Umsatz erwies sich in allen Fällen als zu gering, so daß eine präparative Anwendung dieser Reaktion zur Darstellung neuer Ringsysteme nicht sinnvoll erscheint
- c) der Reaktionsablauf ist inhomogen und führt nicht nur zu ringgeschlossenen Produkten. Eine wichtige Konkurrenzreaktion stellt die der radikalischen Substitution dar.

C 4 Ein Modell für die Reaktionsweise des Benzotriazolyl- l-oxids

C 4.1 Die Rolle des Lösungsmittels

Das unterschiedliche Verhalten des Benzotriazolyl-l-oxids gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln wirft naturgemäß die Frage nach einem Modell auf, das die in den vorangegangenen Kapiteln beobachteten Tatbestände befriedigend zu erklären vermag.

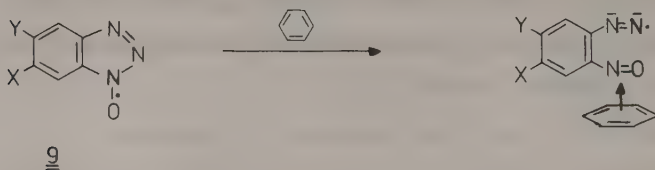
Ein solches Modell läßt sich aufstellen, wenn man die ringgeöffneten Valenztautomeren 76 und 77 des Aminyloxids 9 betrachtet. Die Substituenten X und Y sollen vorerst außer Betracht gelassen werden.



X = Donor	Stabilisierung	X = Acceptor	Destabilisierung
Y = Donor	Destabilisierung	Y = Acceptor	Stabilisierung

Danach sollten alle diejenigen Lösungsmittelmoleküle, die die Bildung des o-Nitrosophenyldiazoniumradikals 77 begünstigen, d.h. die Aktivierungsenergie für die homolytische Spaltung der N-N-Bindung von 9 herabsetzen, den Zerfall des Triazolringes einleiten. Es ist bekannt, daß Phenyldiazoniumradikale spontan Stickstoff abspalten.

Eine solche Herabsetzung der Aktivierungsenergie ist durch eine starke π - π - Wechselwirkung zwischen Molekülen mit ausgesprochenen Donoreigenschaften (Benzol, Anthracen) und der entstehenden Nitrosogruppierung denkbar.



Sergeev und Leenson ⁴¹⁾ berichten über Radikalreaktionen, bei denen Lösungsmittel mit Donoreigenschaften eine Homolyse induzieren. Hierbei wird der Bildung von Komplexen eine besondere Bedeutung zugemessen.

Umgekehrt sollten Lösungsmittelmoleküle, die eine Heterolyse der N-N-Bindung unter Bildung eines Diazoniumkations 76 begünstigen würden, die Beständigkeit des Primärradikals 9 erhöhen. Dies sind in erster Linie polare Reagenzien und solche mit Elektronenacceptoreigenschaften.

Ein solches Modell erklärt u.a. die Beständigkeit des Benzo-triazolyl-1-oxids 9a (X=H ; Y=H) in Nitrobenzol bzw. Benzo-

nitril und die erhöhte Reaktionsfähigkeit gegenüber Naphthalin und Anthracen.

C 4.2 Substituierte Benzotriazolyl-1-oxide

Es ist einsichtig, daß das eben beschriebene Modell nur dann konsistent und von allgemeiner Aussagekraft ist, wenn andere Faktoren, die eine Begünstigung der Formen 76 bzw. 77 bewirken, denselben Effekt erreichen, der dem Lösungsmittel zugeschrieben wird. Diese Überlegungen sollten durch die Einführung geeigneter Substituenten in den aromatischen Kern des Benzotriazolyl-1-oxids überprüfbar sein. Nach diesem Schema (s.S. 45) ergäbe sich folgendes Bild:

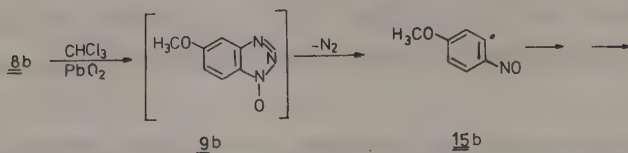
Bei Elektronendonorguppen in 4- und 6-Stellung ist eine "Stabilisierung", in den Stellungen 5 und 7 eine "Destabilisierung" des Primärradikals zu erwarten.

Das Umgekehrte gilt für Substituenten mit Elektronenacceptoreigenschaften.

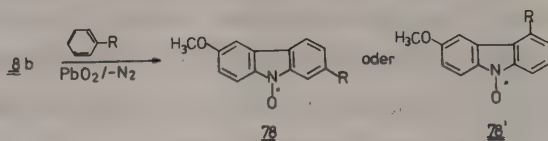
C 4.2.1 5-Methoxy-benzotriazolyl-1-oxid

Oxidiert man 8b mit Bleidioxid in Chloroform, so ist das entsprechende Benzotriazolyl-1-oxidradikal 9b im Gegensatz zur unsubstituierten Verbindung in der Lösung nicht nachzuweisen. Das kontinuierliche Gasen der Probe deutet jedoch darauf hin, daß intermediär gebildetes 9b sofort Stickstoff abspaltet.

Nicht näher untersuchte Folgereaktionen des o-Nitrosophenylradikals 15b sollten sich anschließen.



Dagegen erhält man in Benzol sofort und in hoher Konzentration das entsprechende Carbazolyradikal 78.



	R
<u>78a</u>	H
<u>78b</u>	CN
<u>78c</u>	NO ₂

Sogar mit Aromaten, die nicht Donor- sondern Acceptoreigenschaften haben, wie Benzonitril und Nitrobenzol, ergeben sich Folgeradikale desselben Typs. Zwar kann die alternative Struktur 78' nicht ausgeschlossen werden, sterische Betrachtungen sprechen jedoch eher für einen radikalischen Angriff des o-Nitrosophenylradikals in die p-Stellung der substituierten Benzole und damit für die Struktur 78.

Bei einem präparativen Ansatz wurde nahezu eine Veroppelung des Umsatzes gegenüber 1-Hydroxybenzotriazol 8a erreicht, die Ausbeuten an entsprechendem Carbazol bleiben jedoch zu nied-

rig, als daß sich eine präparative Auswertung der Reaktion
 lohnen würde.

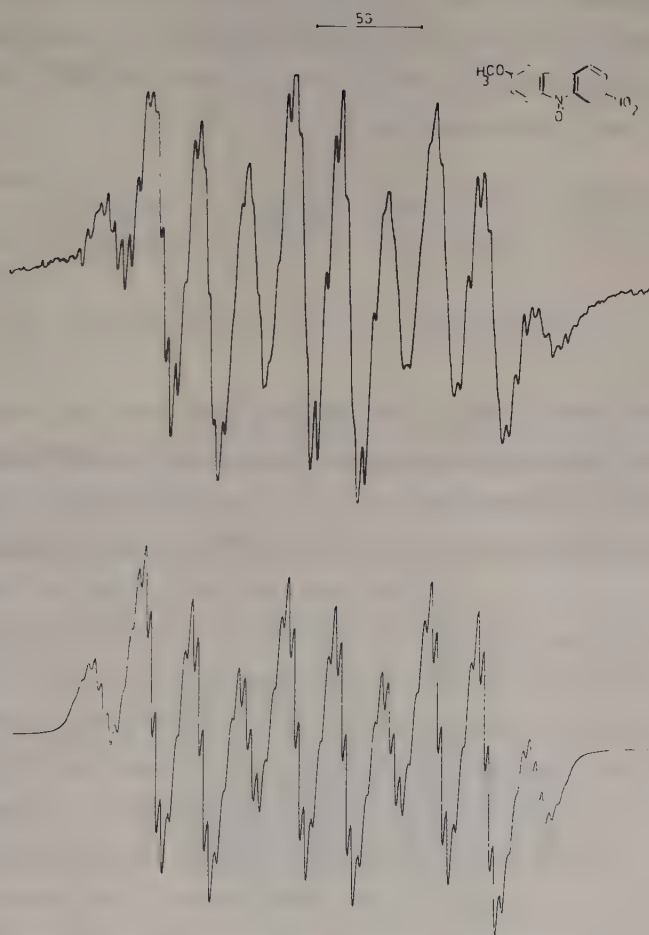
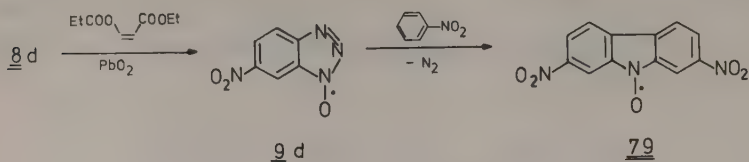


Abbildung 9 ESR-Spektrum von 78c, darunter die Computer-
 simulation

C 4.2.2 6-Nitrobenzotriazolyl-1-oxid

Aehnlich prägnant, wenn auch nicht in dem Maße wie bei dem vorrangegangenen Beispiel, zeigen sich die Verhältnisse bei der Oxidation von 8d unter analogen Bedingungen. In diesem Falle befindet sich ein Elektronenacceptorsubstituent in 6-Stellung des aromatischen Kernes.



Das betreffende Primärradikal 9d läßt sich zwar noch in Maleinsäurediäthylester nachweisen, seine verringerte Stabilität zeigt sich jedoch dadurch, daß es ebenfalls mit Nitrobenzol unter Bildung des Dinitrocarbazolyl-1-oxids 79 reagiert.

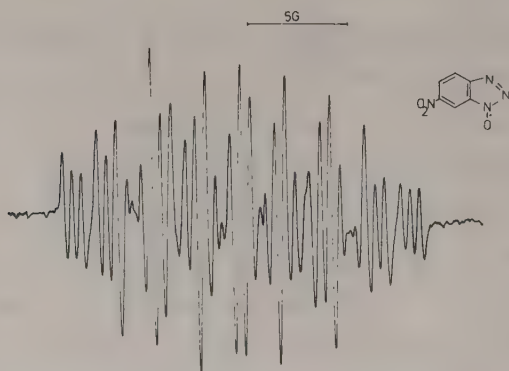


Abbildung 10 ESR-Spektrum von 9d in Maleinsäureester

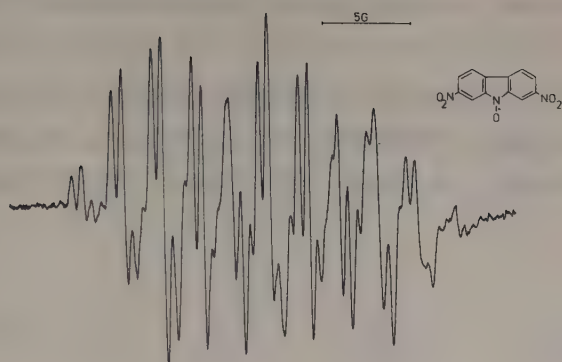


Abbildung 11 ESR-Spektrum von 79 in Nitrobenzol

C 4.2.3 Pyrido (2,3-d) - triazolyl-1-oxid

Das Verhalten von 8e bei seiner Oxidation war in zweierlei Hinsicht von besonderem Interesse, weil:

- a) durch den Einbau des Heteroatoms in den aromatischen Kern dieselbe Wirkung erzielt werden sollte wie durch einen elektronenziehenden Substituenten in 4-Stellung des Benzolkernes ("Destabilisierung" im Sinne des erläuterten Modells)
- b) Pyridiniumdiazoniumsalze äußerst instabil sind ⁴²⁾, so daß auch alle anderen Faktoren die eine zu 76 analoge tautomere Form begünstigen, keine "Stabilisierung" bewirken sollten.

In diesem Fall wäre also ein extrem instabiles Primärradikal 9e zu erwarten.

Auch hier belegen die experimentellen Befunde die Richtigkeit dieser Ueberlegungen: es zeigt sich wie bei 9b, daß das Primärradikal 9e nicht faßbar ist. Dagegen treten die Folgeradikale 80 in dem Moment auf, in dem man die Oxidation in Gegenwart von Benzol, Nitrobenzol, Benzonitril usw. durchführt.

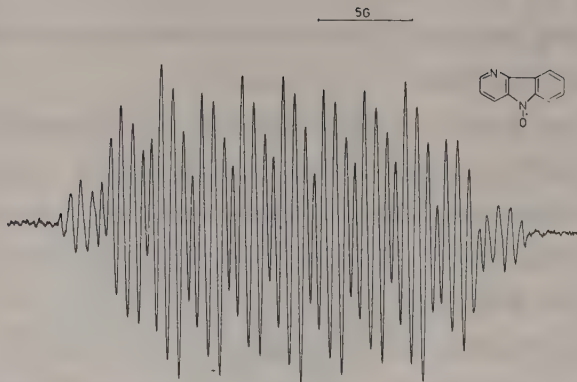
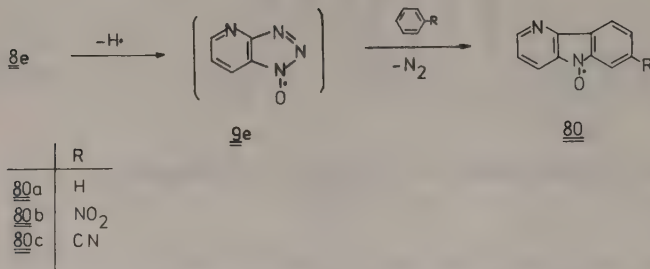
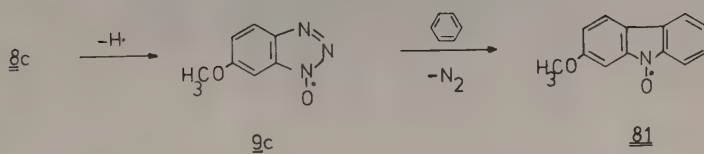


Abbildung 12 ESR-Spektrum von 80a in Benzol

C 4.2.4. 6-Methoxy-benzotriazolyl-1-oxid

Im Gegensatz zu den bisherigen Beispielen sollte das bei der Oxidation dieser Verbindung erhaltene Aminyloxid 9c durch eine relativ hohe Beständigkeit gekennzeichnet sein (siehe C 4.1).



In der Tat läßt sich in diesem Falle sogar in Benzol als Lösungsmittel und Reaktionspartner unmittelbar nach der Oxidation das Primärradikal 9c nachweisen. Nach kurzer Zeit erhält man ein ESR-Spektrum, das ein Gemisch aus 9c und 81 anzeigt. Nach ca. 2 Stunden hat eine vollständige Umwandlung in die Spezies 81 stattgefunden (s. Abb. 13).

Bei all diesen Untersuchungen über die Reaktionsweise substituerter 1-Hydroxybenzotriazole wurde festgestellt, daß lediglich eine einzige Radikalsorte gebildet wird. So reagieren beispielsweise die beiden methoxysubstituierten Ben-

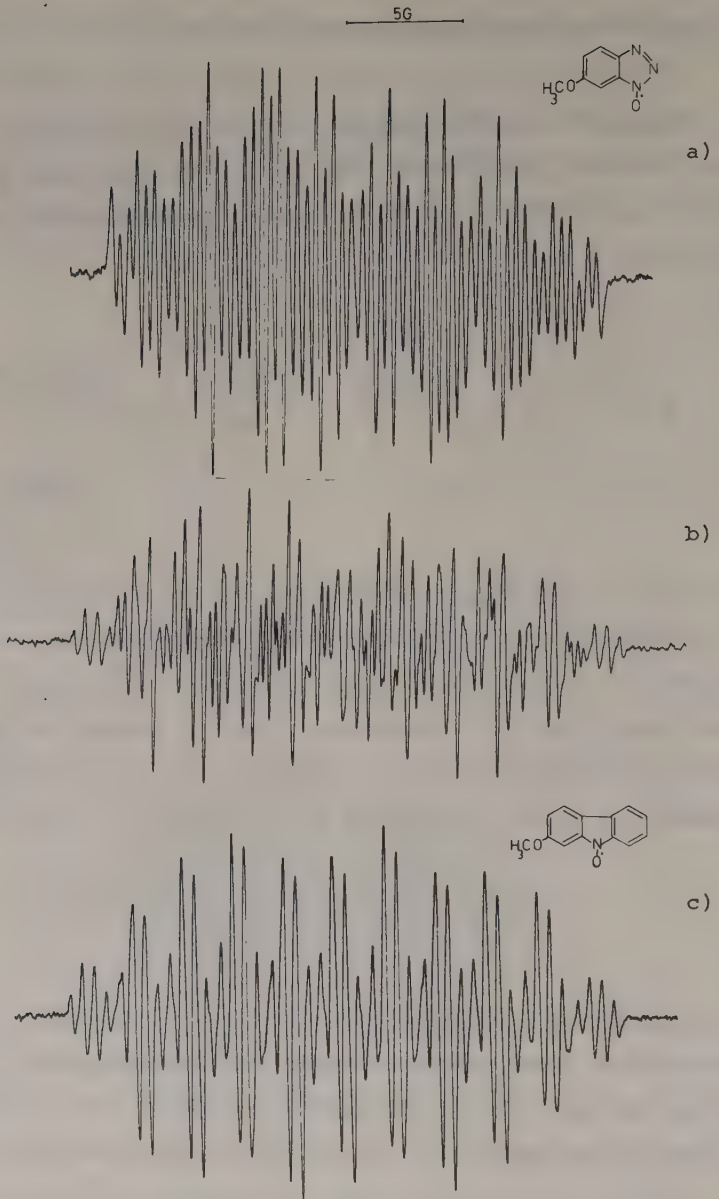
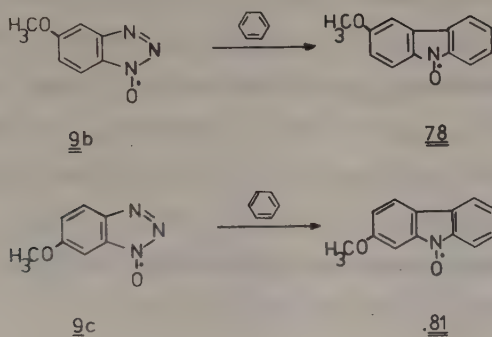
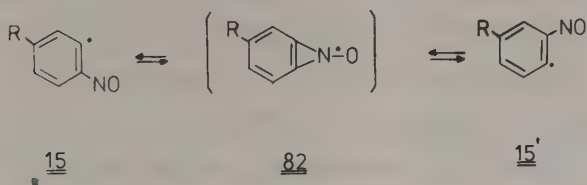


Abbildung 13 ESR-Spektren bei der Oxidation von 8c in Benzol
a)= sofort b)= nach 15 Min. c)= nach 120 Min.

zotriazolyloxide 9b und 9c mit Benzol spezifisch zu den Carbazolyloxiden 78 und 81.



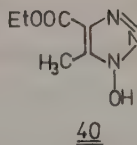
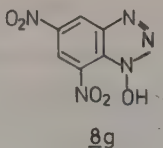
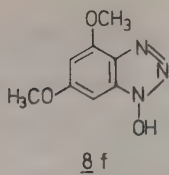
Dieser Befund unterstützt die These einer aktiven Beteiligung des Lösungsmittels am Reaktionsablauf, wenn man davon ausgeht, daß ein freies o-Nitrosophenylradikal 15 über 82 die Möglichkeit haben sollte, zu 15' zu isomerisieren.



In diesem Falle wäre ein Gemisch verschieden substituierter Carbazolylradikale zu erwarten.

C 4.2.5 4-Aethoxycarbonyl-5-methyl-triazolyl-1-oxid

In der Reihe der Benzotriazolyl-1-oxide wäre nach dem aufgestellten Modell der Fall denkbar, bei dem auf Grund von Substituenteneffekten das Primärradikal 9 derart stabilisiert ist, daß es auch in Benzol beständig ist. Solche Verbindungen müßten entweder in 4- und 6-Stellung starke Elektronendonorsubstituenten aufweisen oder in 5- und 7-Stellung solche mit Elektronenacceptoreigenschaften. Diese Voraussetzungen erfüllen die Triazole 8f bzw. 8g.



Die Probleme, die bei ihrer Synthese auftreten (s. Abschnitt C 1), veranlassten zur Darstellung des 1-Hydroxy-4-äthoxycarbonyl-5-methyltriazol 40 als Ersatzmolekül.

Die Estergruppe als starker Elektronenacceptor direkt am Triazolring sollte eine homolytische Spaltung der N^1-N^2 -Bindung und damit eine Stickstoffabspaltung erschweren und somit die Stabilität des Primärradikals erhöhen.

Das ESR-Spektrum, das man bei der Oxidation von 40 mit Bleidioxid in Benzol erhält, liefert ein überraschendes Ergebnis: eine Stickstoffkopplung mit 30,2 Gauss spricht dafür, daß das

entstehende Radikal kein Aminyl-, sondern ein Iminyloxid
(Iminoxyl) ist.

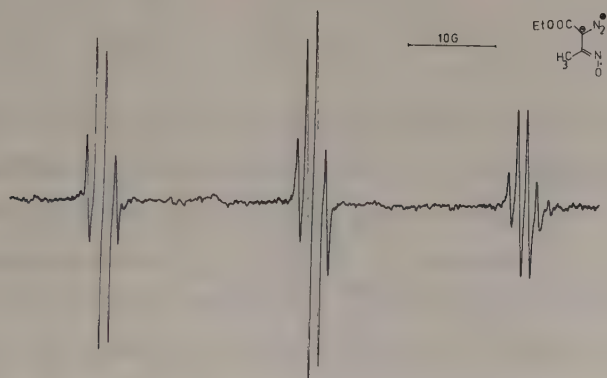


Abbildung 14 ESR-Spektrum von 85

Diese Radikalklasse unterscheidet sich von der der Aminyl-oxide dadurch, daß sie σ' -Radikale sind: das ungepaarte Elektron befindet sich in einem Orbital, das zum π -System des Moleküls orthogonal ist und am Stickstoffatom s-Anteile besitzt. Dadurch wird die relativ hohe Stickstoffkopplungskonstante bedingt.

Recht erstaunlich war auch die Beständigkeit des gefundenen Radikals, wenn man bedenkt, daß bei der Darstellung von Iminyloxiden häufig die Durchflußmethode angewandt werden muß, um meßbar hohe Konzentrationen zu erhalten ⁴³). Seine Halbwertszeit beträgt etwa 20 Minuten.

Eine zusätzliche Absicherung der Struktur 85 erhält man durch Aufnahme eines IR-Spektrums in Tetrachlorkohlenstoff:

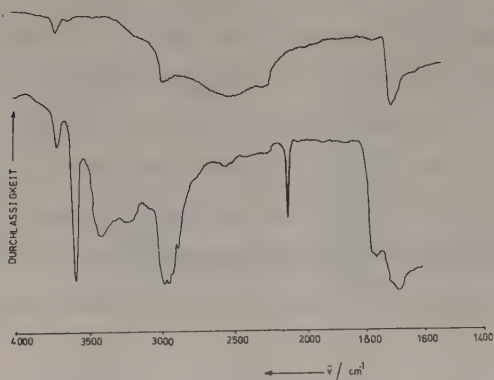
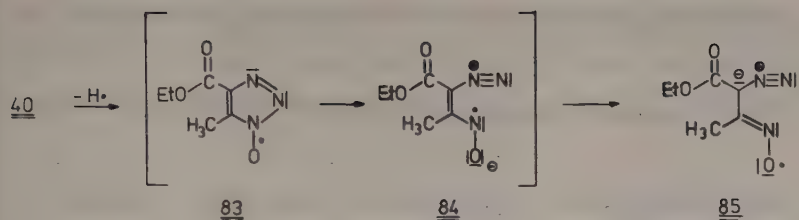


Abbildung 15 IR-Spektren von 40 und 85 in CCl_4 .

Die Ausgangsverbindung 40 zeigt eine OH-Valenzschwingungsbande bei 3700 cm^{-1} und eine CarbonylabSORption bei 1680 cm^{-1} , sein Oxidationsprodukt eine scharfe, für Diazoverbindungen typische Absorptionsschwingung bei 2100 cm^{-1} bei gleichzeitiger Esterverschiebung zu höheren Wellenzahlen.

Die zusätzliche Bande bei 3575 cm^{-1} dürfte einer OH-Absorption von entstandenem 39 zuzuordnen sein. Redoxprozesse müssen für dessen Bildung verantwortlich gemacht werden.

Für die überraschende Bildung des Iminyloxids 85 bei der Oxidation von 40 wird folgender Mechanismus vorgeschlagen:



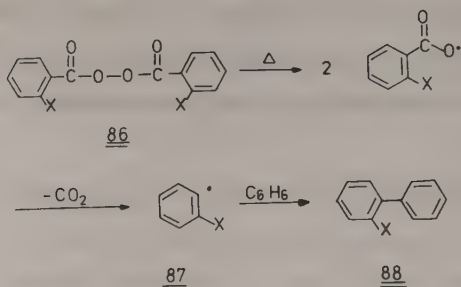
Aus dem 1-Hydroxytriazol 40 entsteht durch Oxidation primär das Aminyloxid 83, das über 84 (Analogie zur Grenzform 76) zum energieärmeren Iminyloxid 85 umhybridisiert wird.

Am allgemeinen Modell erläutert (s. Abschnitt C 4.1) bedeutet dies, daß die Substituenten die Form 76 derart stabilisieren, daß eine Stickstoffabspaltung mit anschließender Bildung von Sekundärradikalen verhindert wird.

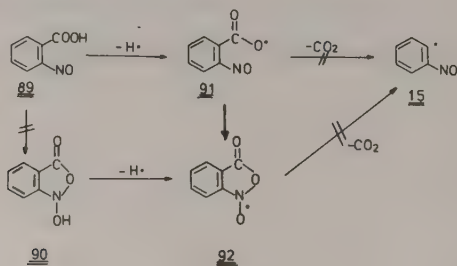
D Unabhängige Darstellung des o-Nitrosophenylradikals

D 1 1-Hydroxy-benzisoxazolinon-(3)

Ein gängiges Verfahren für die Darstellung substituierter Biphenyle ist die homolytische aromatische Arylierung ⁴⁴⁾. Dabei werden Benzoylperoxide 86 thermolytisch gespalten, wobei das durch Kohlendioxidverlust entstandene Phenylradikal 87 in der weiteren Reaktionsfolge ein Lösungsmittelmolekül angreift und 88 bildet.



Eine ähnliche Reaktionsweise erhoffte man sich bei der Oxidation von 1-Hydroxy-benzisoxazolinon-(3) 90. Die Synthese dieser bisher unbeschriebenen Verbindung durch Cyclisierung von o-Nitrosobenzoessäure 89 schlug fehl.



Das Aminyloxid 92 ist jedoch direkt durch Oxidation von 89 erhältlich. Seine Bildung dürfte aus 91 durch intramolekulares Spin-trapping erfolgen.

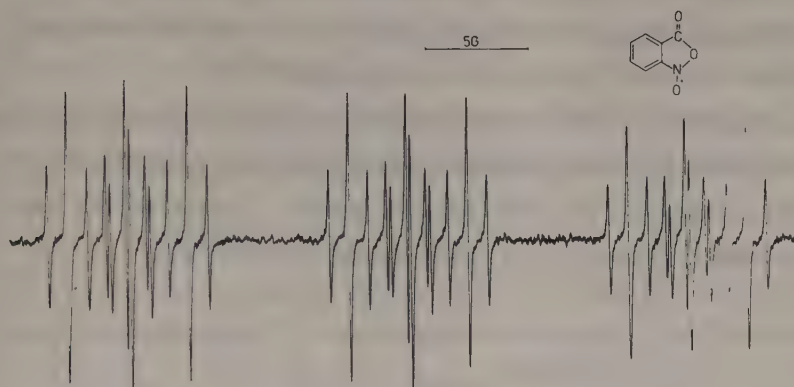


Abbildung 16 ESR-Spektrum von 92

Unerwarteterweise erweist es sich als besonders stabil. Auch bei höheren Temperaturen ist keine Kohlendioxidabspaltung festzustellen.

Die Kopplungskonstanten von 92 haben folgende Werte:

$a^N = 13,6$, $a_{O,P}^H = 3,0$ u. $2,8$ G (je 1H) und $a_m^H = 0,95$ Gauss (2H)

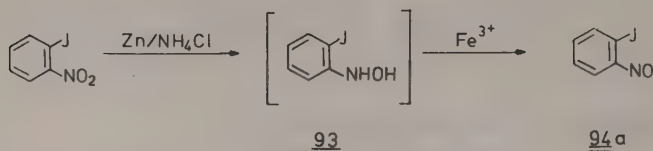
Die unterschiedlichen Kopplungen des ortho-bzw. paraständigen Protons werden auf ihre verschiedenen chemischen Umgebungen zurückgeführt.

Diese Werte stehen in guter Uebereinstimmung mit den für cyclische Alkoxyaminyloxiden gefundenen ⁴⁵⁾ wenn man annimmt, daß es sich bei 92 um ein nahezu eingeebnetes System handeln sollte.

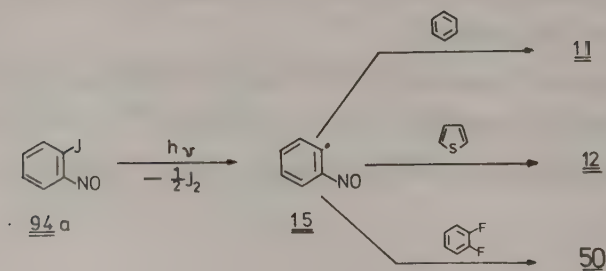
D 2 o-Jodnitrosobenzol.

Eine weitere häufig angewandte Methode zur Erzeugung von Arylradikalen stellt die Photolyse von Aryljodiden dar ⁴⁶⁾. Auf diesem Wege gelang es Kasai, das Spektrum des Phenylradikals in einer Argonmatrix aufzunehmen ⁴⁷⁾.

Die Belichtung von o-Jodnitrosobenzol 94a (dargestellt durch Oxidation des entsprechenden Hydroxylamins 93 mit Eisen-III-chloridlösung) in Gegenwart von Benzol liefert sofort das Carbazolyl-1-oxid 11 in hohen Konzentrationen.



Mit Thiophen oder Difluorbenzol erhält man Spektren, die mit denen sich bei der Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol ergebenden identisch sind. Das ist eine weitere Bestätigung der Annahme, daß bei der Reaktion des Benzotriazolyl-1-oxids 9a mit elektronenreichen π -Systemen intermediär das o-Nitroso-phenylradikal 15 entsteht.



Ein präparativer Ansatz mit Benzol in einer Zwangsumlaufapparatur mit einer Hg-Hochdrucklampe als Lichtquelle, führte zu einem Gemisch von mindestens sieben verschiedenen Substanzen. Auf eine Trennung wurde verzichtet.

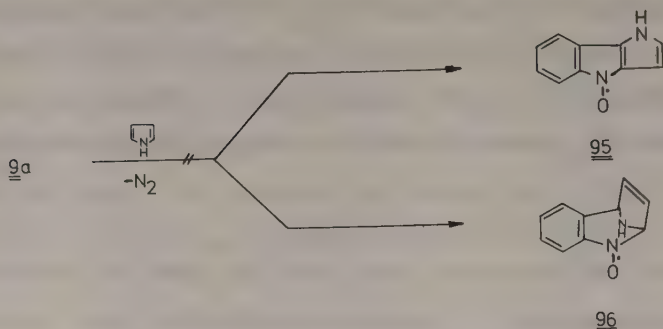
Die Leichtigkeit, mit der auch die Nitrosogruppierung photochemisch angeregt werden kann ⁴⁸⁾, wirkt sich nachteilig für die Selektivität der Reaktion aus. Aus diesem Grunde ist auch in diesem Fall eine präparative Auswertung nicht lohnend.

Mit Furan und Anthracen lassen sich auf diese Art und Weise die entsprechenden 1,4-Cycloadditionsprodukte nicht erzeugen. Die Belichtung von 62 und 63 zeigt, daß diese Aminyloxide unter den Bedingungen der Photolyse nicht beständig sind, sodaß eine Entscheidung darüber, ob die 1,4-Cycloadditionsprodukte bei der Oxidation von 8a in einer Synchronreaktion direkt aus 9a oder über das o-Nitrosophenylradikal 15 entstehen, nicht gefällt werden kann.

D 2.1 Photoreduktionen

Nachdem man mit o-Jodnitrosobenzol 94a Zugang zu einer Verbindung hat, aus der sich das o-Nitrosophenylradikal direkt erzeugen läßt, richtete sich das Interesse auf solche Reaktionspartner, die trotz ihres aromatischen Charakters mit dem Benzotriazolyl-1-oxid 9a infolge der Tendenz zur Wasser-

stoffabstraktion keine Folgeradikale 95 oder 96 ergeben. Dies ist beispielsweise mit Pyrrol - dem Homologen des Thiophens und Furans - der Fall, ebenso mit Anilin und Phenol.



Belichtet man eine Lösung von 94a in Pyrrol, so erhält man ein gut aufgelöstes Signal, dessen Struktur einem Aminyloxid der Spezies 97 zugeordnet werden muß. Weder ein Carbazolylanaloges 95 noch das 1,4-Cycloadditionsprodukt 96 lassen sich in der belichteten Lösung nachweisen.

Auch mit Anilin und Phenol erhält man das gleiche ESR-Spektrum. Dieses Ergebnis ist in zweierlei Hinsicht interessant, weil:

- die Photolyse aromatischer Nitrosoverbindungen normalerweise Diarylaminyloxide ergibt ⁴⁹⁾
- Arylaminyloxide von verschiedenen Autoren ⁵⁰⁾ als kurzlebige Radikale beschrieben werden.

Keine dieser Feststellungen konnte unter den genannten Versuchsbedingungen gemacht werden.

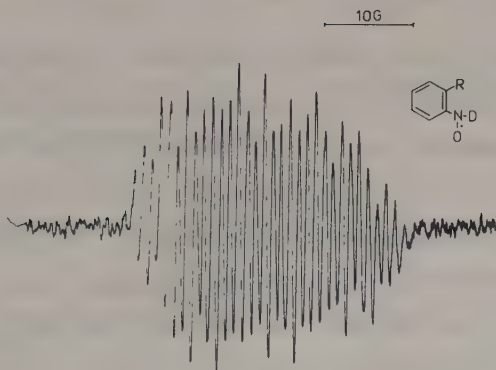
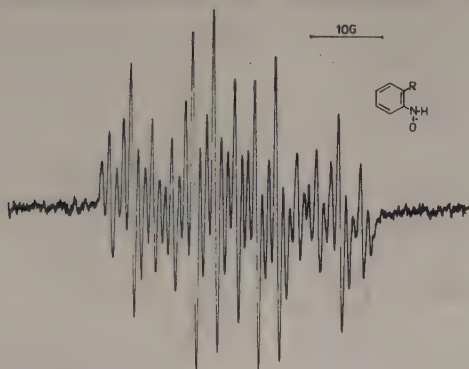
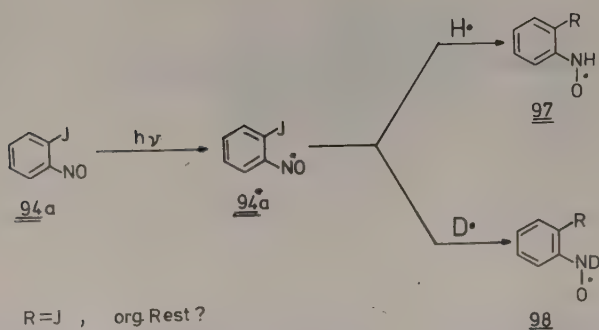


Abbildung 17 Erhaltene ESR-Spektren bei der Belichtung von 94a

a) in Anilin b) in N,N-Dideuteroanilin

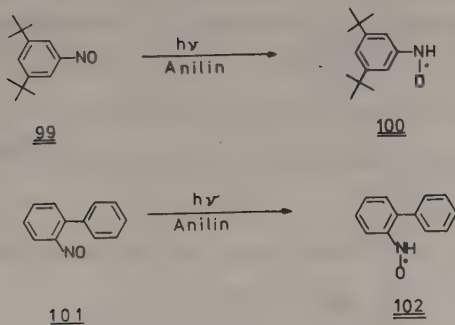
Für den Ablauf der Reaktion wird ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem photochemisch angeregtes o-Jodnitrosobenzol 94a von Pyrrol, Anilin oder Phenol ein Wasserstoffatom abstrahiert. Die entsprechenden deuterierten Verbindungen ergeben das Radikal 98.



Die Frage, ob aus 94a in einem ersten Schritt entstandenes o-Nitrosophenylradikal 15 die genannten Moleküle radikalisch angreift und nachträglich sich ein Wasserstoffabstraktionsschritt anschließt, soll offengelassen werden, da sie in diesem Rahmen von untergeordneter Bedeutung ist. Es läßt sich nämlich ESR-spektroskopisch nicht entscheiden, ob in den Radikalen 97 bzw. 98 das Jodatome oder der entsprechende aromatische Rest als Substituent vorhanden sind.

Festzuhalten ist, daß auch andere Nitrosoverbindungen, wie 3,5 Di-tert-butyl-nitrosobenzol 99 und o-Nitrosobiphenyl 101,

sich unter Bildung von 100 und 102 photochemisch reduzieren lassen.



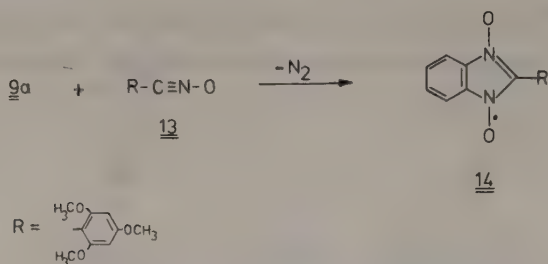
Photoreduktionsreaktionen von Nitrosobenzol in Methanol sind in den 60iger Jahren von Mauser ⁵¹⁾ untersucht worden. Für die Erklärung der entstandenen Produkte postulierte er das Phenylaminyloxid 97 (R=H) als Zwischenstufe.

Ähnliche Untersuchungen sind auch bei der Belichtung von Nitroverbindungen angestellt worden ⁵²⁾.

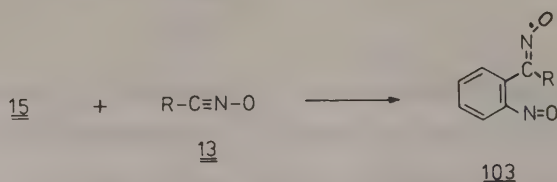
D 2.2 Reaktionen von o-Jodnitrosobenzol mit Nitriloxiden

Bei der Bildung des Benzimidazolyldioxids 14 aus dem Benzotriazolylnradikal 9a und dem Nitriloxid 13 weisen Aurich und Weiss ⁹⁾ darauf hin, daß in diesem Falle der Reaktionsablauf über das o-Nitrosophenylradikal 15 wenig wahrscheinlich erscheint, wenn man von der von Gilbert und Norman ⁵³⁾ gemach-

ten Feststellung ausgeht, daß Kohlenstoffradikale mit Nitriloxiden Iminyloxide (Iminoxyle) bilden.



Im betrachteten Falle wäre also als Folgeprodukt des o-Nitrosophenyls das Radikal 103 zu erwarten.



Die Bildung von 14 läßt vielmehr annehmen, daß entweder ein synchroner Prozeß abläuft oder daß zuerst eine Bindungsknüpfung zwischen Aminyloxidstickstoff und dem Kohlenstoff des Nitriloxids stattfindet und Stickstoffabspaltung und Ringschluß erst danach erfolgen.

Der Ausschluß von o-Nitrosophenyl 15 als Zwischenstufe bei der betrachteten Reaktion sollte mit Hilfe von o-Jodnitrosobenzol leicht nachzuprüfen sein.

Tatsächlich entsteht bei der Belichtung von o-Jodnitrosobenzol 94a in Gegenwart von Nitriloxid das Radikal 14 auch nicht.

Wie ein Blindversuch aber zeigte, reagiert 94a bereits ohne Belichtung mit dem Nitroxid.

Gibt man die ätherischen Lösungen von 13 und 94a zusammen, so ist eine Violettfärbung zu beobachten, die zunehmend intensiver wird. Auch unter striktem Lichtausschluß läßt sich sofort ein starkes ESR-Signal vermessen, dessen Intensität zunimmt. Eine zusätzliche Belichtung ergibt kein Radikalgemisch.

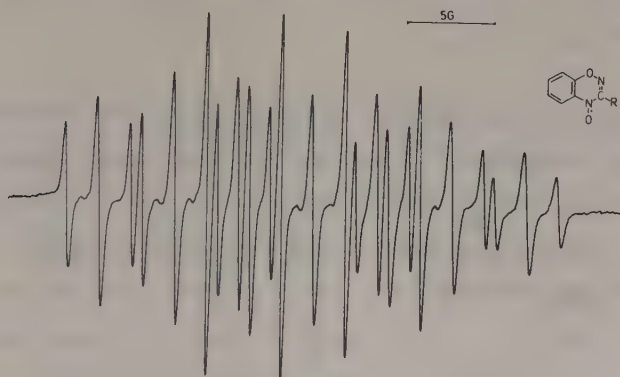
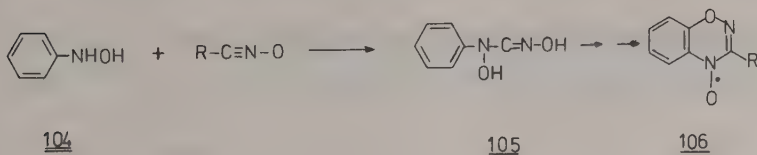


Abbildung 18 ESR-Spektrum von 112

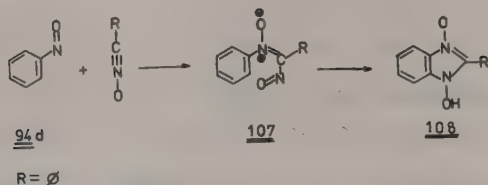
Das ESR-Spektrum gleicht denen, die K.Stork ⁵⁴⁾ bei der Umsetzung von Phenylhydroxylaminen 104 mit Nitroxiden 13 (R = Isopropyl, tert-Butyl) erhalten hatte und die er den Radikalen 106 zuordnete.



Er formulierte einen Mechanismus, bei dem durch Addition intermediär gebildetes 105 unter Ringschluß zu 106 weiterreagiert. Die dazu benötigten Oxidationsschritte werden von überschüssigem Nitriloxid übernommen.

o-Chlornitrosobenzol 94b und o-Bromnitrosobenzol 94c verhalten sich analog zu 94a, jedoch ist eine deutliche Beschleunigung der Reaktion in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$ festzustellen.

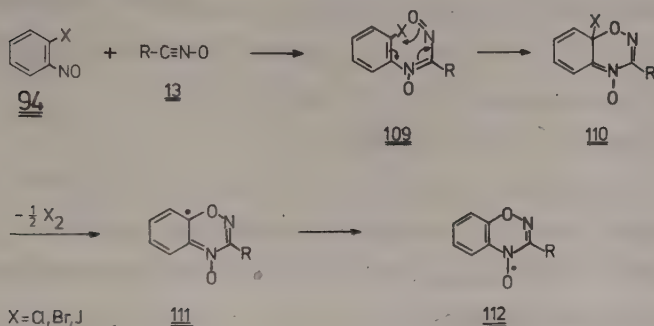
Die gemachten Beobachtungen sind insofern von Interesse, als Minisci und Quilico ⁵⁵⁾ von der Reaktion aromatischer Nitrosoverbindungen mit Benzonitriloxid berichten, daß über die bei tiefen Temperaturen isolierbare Zwischenstufe 107 das Benzimidazol 108 entsteht.



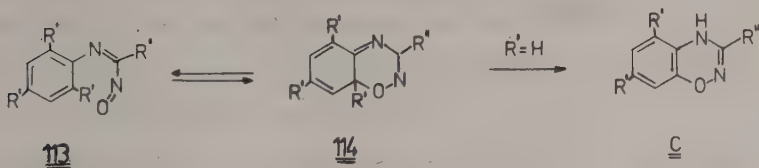
In der Tat läßt sich auch das von 108 abgeleitete Radikal bei der analogen Umsetzung von Nitrosobenzol mit 2,4,6-Tri-methoxybenzonitriloxid ESR-spektroskopisch nachweisen.

Im ersten Schritt der Reaktion von 94a, b und c ist eine Addition im Sinne Miniscis anzunehmen, die zu der zu 107

analogen Zwischenstufe 109 führt. Für den weiteren Reaktionsablauf erscheint ein Mechanismus plausibel, bei dem 109 in einer elektrocyclischen Reaktion 110 ergibt. Eine radikalische Abspaltung des Halogenatoms, die zum Aminyloxid 112 führt, schließt sich an.



Damit im Einklang stehen die mit Chlor - und Bromnitrosoverbindungen gemachten Beobachtungen, falls - wie anzunehmen - dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist. Eine Parallele dazu stellt der von Rees ⁵⁶⁾ beobachtete reversible Ringschluß der o-substituierten N-Arylnitrosoimine 113 zu 114 dar. Bei fehlenden o-Substituenten entsteht das 1,2,4 Benzoxadiazin C.



$\text{R}' = \text{CH}_3, \text{H}$

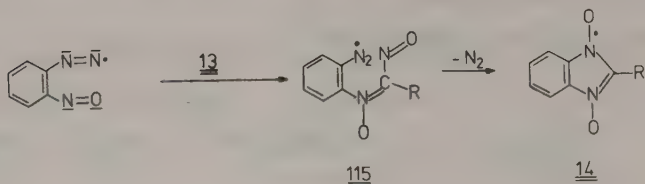
$\text{R}'' = \text{COOEt}, \text{COOPhe}$

E Zum Mechanismus der Reaktion des Benzotriazol-1-oxids mit Nitriloxiden

Nach der in Kapitel D 2.2 gemachten Feststellung, daß bei der Belichtung einer Lösung von o-Jodnitrosobenzol und Nitriloxid außer 112 kein zusätzliches Signal in Erscheinung tritt, ist der Weg von 9a zu 14 über das o-Nitrosophenyldikal mit Wahrscheinlichkeit auszuschließen.

Als Alternativen bieten sich an:

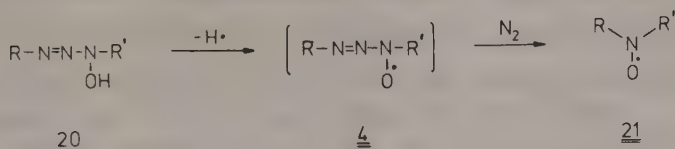
- a) ein synchroner Prozeß mit gleichzeitiger Knüpfung der beiden neuen Kohlenstoff-Stickstoffbindungen und anschließender Lösung der Bindungen des entstehenden Stickstoffmoleküls
- b) ein Prozeß, bei dem mit beginnender homolytischer Spaltung der N^1-N^2 - Bindung eine Bindungsbeziehung zwischen der sich ausbildenden Nitrosogruppe und dem Kohlenstoffatom des Nitriloxids beginnt, die zu einer etwa mit 115 zu beschreibenden Zwischenstufe oder Uebergangszustand führt.



Zwar kann a) nicht ausgeschlossen werden, jedoch erscheint b) aus Analogiebetrachtungen zu dem im vorigen Kapitel Er-läuterten plausibler.

F Zusammenfassung

- a) Im ersten Teil der Arbeit wurde die Synthese und Reaktionsweise einer Reihe neuartiger 1-Hydroxytriazene beschrieben. Bei der Oxidation dieser Verbindungen spaltet das primär entstehende Aminyloxid 4 unter Bildung von Diarylaminyloxiden 21 Stickstoff ab.



Eine Stabilisierung von 4 durch den Einbau verschiedener Substituenten konnte nicht erreicht werden. Auch bei tiefen Temperaturen konnte intermediär gebildetes 4 nicht nachgewiesen werden.

- b) Im zweiten Teil wurden Eigenschaften und Reaktionen des Benzotriazolyl-1-oxids 9a eingehend untersucht:

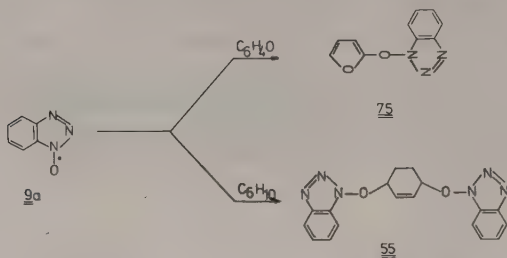
ESR-spektroskopisch konnten neuartige Reaktionen von 9a festgestellt werden. So ergeben sich bei der Umsetzung mit Furan bzw. Anthracen auf dem Wege einer 1,4-Cycloaddition die Aminyloxide 62 und 63.

Die Struktur von 63 konnte durch gezielte Deuterierung der Dienkomponente abgesichert werden.

Die Reaktionsprodukte von 9a in verschiedenen Lösungsmitteln wurden isoliert und anhand spektroskopischer Methoden identifiziert.

Die in Benzol und Thiophen gefundenen Verbindungen bestätigen den für diese Reaktion vorgeschlagenen Mechanismus ⁹⁾. Wegen des geringen Umsatzes (14%) und eintretender Nebenreaktionen erscheint eine präparative Auswertung dieser Reaktion nicht sinnvoll, obwohl dabei bisher unbekannte Ringverbindungen erhalten werden konnten.

In Cyclohexen und Furan erhält man die Produkte 55 und 75, die durch radikalische Substitution entstanden sind.



Dieser Befund und die Tatsache, daß 9a leicht Wasserstoffabstraktionsreaktionen eingeht, führten zu der Annahme einer überdurchschnittlich hohen Spindichte am Sauerstoffatom der Aminyloxidfunktion. Sie konnte indirekt anhand polarographischer Messungen nachgewiesen werden.

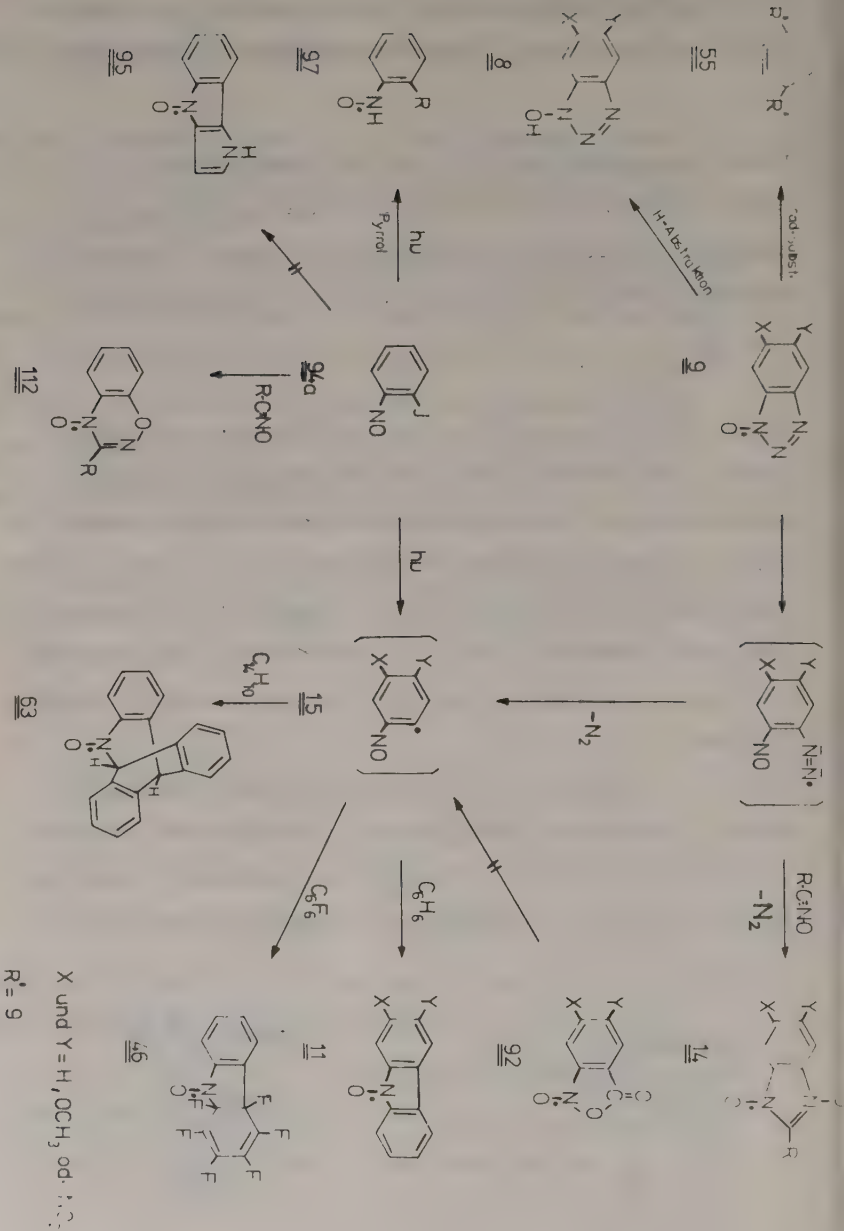
Das gefundene Redoxpotential stellt mit $E_{1/2} = + 0,76 \text{ V}$ einen für Aminyloxide bisher unbekannt hohen Wert dar.

c) Elektronenacceptormoleküle wie Maleinsäureester, Nitrobenzol, Benzonitril stabilisieren das Benzotriazolyl-1-oxid 9a, Elektronendonormoleküle wie Benzol, Naphthalin destabilisieren es unter Bildung der Folgeradikale 11 bzw. 44.

Diese stabilisierende bzw. destabilisierende Wirkung konnte auch "intern" durch die Darstellung spezifisch substituierter Benzotriazolyl-1-oxide erreicht werden. So läßt sich bei geeigneter Substitution von 9 ($X=H$; $Y=OCH_3$) eine Reaktion mit Nitrobenzol und Benzonitril "erzwingen", oder aber ($X=OCH_3$; $Y=H$) die Reaktivität gegenüber Benzol derart herabsetzen, daß es hierin minutenlang beständig ist.

Im Fall von 83 findet eine Stickstoffabspaltung nicht statt; intermediär auftretendes 83 stabilisiert sich sofort durch Umhybridisierung zum energieärmeren Iminyloxid 85. Die Struktur von 85 wurde IR-spektroskopisch abgesichert.





Übersicht der untersuchten Radikalreaktionen

- d) Die unabhängige Darstellung des postulierten o-Nitroso-phenylradikals 15 gelang durch die Synthese von o-Jod-nitrosobenzol 104a und anschließende Belichtung.

Die Belichtung von 104a in Gegenwart von Aminen oder Phenolen ergibt in hohen Konzentrationen substituierte Arylaminyloxide und eröffnet damit einen neuen einfachen Weg für die Darstellung dieser Radikalklasse.

Die entsprechenden Carbazolyl-1-oxidanalogen entstehen hierbei nicht.

- e) Im letzten Teil wurden die Reaktionen halogensubstituierter aromatischer Nitrosoverbindungen 104 mit Nitriloxiden 13 untersucht und ein möglicher Mechanismus für die entstehenden cyclischen Aminyloxide 112 vorgeschlagen.

Für das Entstehen des Benzimidazolyl-1-oxids 14 aus 9a und 13 konnte der Weg über das o-Nitrosophenylradikal 15 ausgeschlossen werden.

G Experimenteller Teil

G 1 Allgemeines

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden mit einem Heizmikroskop der Firma C.Reichert, Wien bestimmt.

Alle Elementaranalysen wurden von der Abteilung "Routine-Analytik" des Fachbereichs Chemie, Marburg durchgeführt.

Folgende Geräte dienten zur Aufnahme der Spektren:

IR: Beckmann IR-8; Perkin-Elmer 157 und 225

¹H-NMR: Varian A-60 und T-60 mit TMS als innerem oder äußerem Standard

MS: Varian MAT-711 oder Varian MAT-CH 4

ESR: Varian EE9, EE12 und EE15

Die Simulation der ESR-Spektren wurde mit dem Spectro-System 100 der Firma Varian durchgeführt.

Die Polarogramme wurden mit einem Polarecord der Firma Metrohm - Herisau/Schweiz aufgenommen.

G 2 Hilfssubstanzen

Bei den aufgeführten Hilfssubstanzen mit Literaturhinweis wurden die dort beschriebenen Vorschriften zur Darstellung benutzt.

Zur Uebersicht werden sie an dieser Stelle in der Reihenfolge ihrer Formelnummer nochmals aufgeführt.

- 8a 1-Hydroxybenzotriazol 18)
- 8b 1-Hydroxy-5-methoxy-benzotriazol 19)
- 8c 1-Hydroxy-6-methoxy-benzotriazol 19)
- 8d 1-Hydroxy-6-nitro-benzotriazol 22)
- 13 2,4,6 Trimethoxybenzonitriloxid 71)
- 18b 3,5-Di-tert-butylanilin 57)
- 19a N-tert-Butylhydroxylamin 58) 59)
- 19b N-Phenylhydroxylamin 60)
- 19d 4-Hydroxylamino-pyridin-N-oxid 61)
- 22 4-Nitrosopyridin-N-oxid 62)
- 31b 3-Chlor-4-nitroanisol 24)
- 36 3-Chlor-4-nitrophenol 23)
- 37 p-Toluolsulfonylazid 63)
- 38 α -Diazoacetessigester 64)
- 40 1-Hydroxy-4-äthoxycarbonyl-5-methyltriazol 65)
- 41 1-Chlorbenzotriazol 66)
- 68 o-Nitrosobiphenyl 67)
- 72 1-Hydroxytriazoldicarbonsäure (Bleisalz) 38)

<u>89</u>	o-Nitrosobenzoessäure	69) 70)
<u>94b</u>	o-Chlornitrosobenzol	72)
<u>94c</u>	o-Bromnitrosobenzol	73)
<u>94d</u>	Nitrosobenzol	67)
<u>99</u>	3,5-Di-tert-butylnitrosobenzol	68)

G 3 Durchführung der polarographischen Messungen ^{x)}

Eine 10^{-3} molare, gepufferte Lösung vom pH 7 (10^{-2} molar an Phosphatpuffer) des 1-Hydroxybenzotriazols 8a bzw. des Nitrons 42 wurde ca. 15 Min. mit N_2 gespült.

Eine rotierende Platinelektrode (Gegenelektrode = gesättigte Kalomel) tauchte in die Lösung ein. Anschließend wurde die Stromstärke in Abhängigkeit von der angelegten Spannung aufgezeichnet.

x) Herrn Prof. Dr. F.W.Steuber und Herrn Dipl. Chem.

R.Schoefinius danke ich sehr herzlich für die anregenden Diskussionen und für die Durchführung der Messungen.

G 4 Allgemeine Darstellung von Radikallösungen und Aufnahme der ESR-Spektren

- a) Eine etwa 10^{-2} m Lösung der 1-Hydroxytriazen 20 bzw. der 1-Hydroxybenzotriazole 8 wurde im entsprechenden Lösungsmittel mit Bleidioxid ca. 2 Min. geschüttelt. Nach Abfiltrieren wurde die Radikallösung in einem ESR-Röhrchen durch mehrfaches Einfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren (ca. 0.1 Torr) und Auftauen unter Vakuum entgast. Für die ESR-Messung wurden die so vom Luftsauerstoff befreiten Lösungen unter Vakuum abgeschmolzen.
- b) Sollten die Radikale durch Belichten erzeugt werden, so wurden die entsprechenden Lösungen in ein ESR-Röhrchen aus Quarz mit Hahnaufsatz gegeben und wie a) von Sauerstoff befreit. Anschließend wurde die Probe direkt in der Meßzelle mit einem Hg-Hochdruckbrenner (HBO 500) belichtet.
- c) Reaktionen mit Radikalen wurden nach Entgasen der Reaktionspartner im ESR-Doppelröhrchen durch Vermischen der Komponenten kurz vor der Messung durchgeführt.

G 5 Darstellungsmethoden

G 5.1 Allgemeine Darstellung der substituierten 1-Hydroxytriazene 20

Eine aus 0,01 Mol Amin, 0,025 Mol (ca. 5 ml) halbkonzentrierter HCl und 0,01 Mol NaNO_2 (in 4 ml Wasser gelöst) bereitete Diazoniumsalzlösung 18 wird langsam und unter Rühren mit einer eisgekühlten Lösung von 0,01 Mol Hydroxylamin 19 in 30 ml Aethanol versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

1-Hydroxy-1-tert.-butyl-3-phenyl-triazene 20a

Ausbeute: 1 g (52%)	gelbe Nadeln,	Schmp. (80°C)
$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ (193,2)	Ber. C 62,15 H 7,82 N 21,75	
	Gef. C 62,50 H 7,80 N 21,78	

1-Hydroxy-1-phenyl-3-(3,5-di.tert.-butyl-phenyl)-triazene 20b

Der Suspension des Amins in der angegebenen Menge halbkonzentrierter HCl wird solange Aethanol hinzugefügt, bis es in Lösung gegangen ist.

Ausbeute: 2,0 g (64%)	rötliche Nadeln	Schmp. (119-120°C)
$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$ (325,4)	Ber. C 73,81 H 8,36 N 12,91	
	Gef. C 73,87 H 8,38 N 12,92	

1-Hydroxy-1-(4-pyridyl-N-oxid)-3-phenyl-triazol 20d

Diese Verbindung ist extrem unbeständig und muss sofort weiterverarbeitet werden.

MS: m/e 230 (M^+), 94 ($M^+ - 136$)

G 5.2 Versuche zur Darstellung der Triazenyloxide 4

Eine annähernd 10^{-3} molare Lösung der entsprechenden 1-Hydroxytriazene 20 in Benzol wurde im Doppelrohr mit MnO_2 oxidiert und sofort vermessen. In Maleinsäureester bzw. Diäthyläther als Lösungsmittel ergeben sich die Aminyloxide 25 bzw. 30, in Benzol die Diarylaminyloxide 21

Halbwertszeit: einige Tage

G 5.3 Darstellung der 1-Hydroxybenzotriazole 8

Methode A

0,1 Mol einer aromatischen o-Chlor-nitro-Verbindung werden in 75 ml Aethanol gelöst und mit 15 g (0,3 Mol) 100%igem Hydrazinhydrat 5 Stdn unter Rückfluß gekocht. Man kühlt ab, entfernt den Alkohol und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Nach Extraktion mit Aether wird die wässrige Phase vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure versetzt, der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und aus Aethanol/Wasser umkristallisiert.

Method e B

Wie A, jedoch wird hierbei die Lösung 10 Stunden im Autoklaven auf 110°C erhitzt. Aufarbeitung wie A.

Method e C

0,025 Mol des o-Nitrohydrazins werden in 100 ml Aethanol gelöst und mit 9,3g (0,05 Mol) Triäthylamin 20 Stunden im Autoklaven bei 110°C und 15 atü H₂ erhitzt. Aufarbeitung wie A.

	Darst. Methode (Ausb)	Schmp.
1-Hydroxybenzotriazol <u>8a</u> ¹⁸⁾	A (88%)	156-158°
1-Hydroxy-5-methoxy-benzotriazol <u>8b</u> ¹⁹⁾	B (73%)	214°
1-Hydroxy-6-methoxy-benzotriazol <u>8c</u> ¹⁹⁾	B (6%)	168-170°
1-Hydroxy-6-nitro-benzotriazol <u>8d</u> ²⁰⁾	A (92%)	206°
1-Hydroxytriazolo(4,5-b)-pyridin <u>8e</u>	C	
Ausbeute: 2,2g (65%)	hellbraune Nadeln	Schmp. 205°
C ₅ H ₄ N ₄ O (136,1)	Ber. C 44,12 H 2,96 N 41,17	
	Gef. C 44,16 H 2,83 N 40,95	
MS: m/e 136 (M ⁺), 108 (M ⁺ -N ₂), 91 (M ⁺ -45)		

G 5.4 Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol in Cyclohexen

5 g (37 mMol) 1-Hydroxybenzotriazol 8a, 20 g Bleidioxid und 150 ml Cyclohexen werden vier Stunden unter Stickstoffatmos-

phäre refluxiert. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend dünnenschichtchromatographisch getrennt (Kieselgel MERCK PF₂₅₄) Laufmittel: Chloroform/Benzol 1:4. Nach Eluieren (Aethanol) und Einengen erhält man Verbindung 55.

Sie entfärbt eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung.

Ausbeute: 230 mg (3,3%) farblose Nadeln, Schmp. 147-148°C

C₁₈H₁₆N₆O₂ (348,4) Ber. C 62,06 H 4,63 N 24,13

Gef. C 61,85 H 4,62 N 24,01

¹H-NMR: s 2,35 (4H) s 5,2 (2H) s 6,3 (2H) m 7,4-8,0 (8H)

MS: 348 (M⁺), 214 (M⁺ - 134)

G 5.5 Darstellung des Aminyloxids 63

2 ml einer gesättigten Lösung Anthracens in Tetrachlorkohlenstoff werden mit einigen Körnchen 1-Hydroxybenzotriazol 8a versetzt und dazu noch eine Spatelspitze Bleidioxid hinzugefügt. Man schüttelt einige Minuten (durch leichtes Erhitzen kann die Reaktion beschleunigt werden) und behandelt die so erhaltene Lösung nach G 4a)weiter.

G 5.6 Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol 8a

G 5.6.1 In Benzol

Eine Suspension aus 5 g (37 mMol) 1-Hydroxybenzotriazol, 20g PbO₂

und 100 ml Benzol wurde 5 Min. lang mit Stickstoff gespült und anschliessend 64 Stunden unter Rühren refluxiert. Nach Abfiltrieren und Einengen der benzolischen Phase auf ca. 15 ml wurde das Reaktionsgemisch auf Platten für die präparative Dünnschichtchromatographie aufgetragen und entwickelt (Merck PF₂₅₄ Laufmittel: Benzol/Cyclohexan/Essigester 2:2:1 Nach Eluieren und Einengen erhält man:

- | | | |
|----|--|--------------------------------|
| a) | 80 mg Benzotriazol <u>66</u> (12% d. Umsatzes) | Schmp. 98-99° ⁷⁴⁾ |
| b) | 165 mg Carbazol <u>67</u> (19% d. Umsatzes) | Schmp. 246-247° ⁷⁵⁾ |
| c) | 120 mg o-Nitrosobiphenyl <u>68</u> (13% d. Ums.) | Schmp. 99-100° ⁶⁷⁾ |
| d) | 50 mg N-Hydroxycarbazol <u>69</u> (5,5% d. Ums.) | Schmp. 104-106° |

$C_{12}H_9NO$ (183,2)	Ber.	C	78,67	H	4,95	N	7,65
	Gef.	C	78,56	H	4,95	N	7,74

MS: m/e 183 (M^+), 167 ($M^+ - 16$)

IR (KBr): 3250 cm^{-1} (OH)

G 5.6.2 Im System Trifluoressigsäure/Benzol/Bleitetraacetat

Der Ansatz erfolgt analog G 5.6.1 jedoch wurden der Suspension zusätzlich 12 ml Trifluoressigsäure tropfenweise bei Zimmertemperatur und innerhalb einer Stunde zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion verblieb am Kolbenboden eine braune, teerige Masse, von der das Benzol abdekantiert wurde. Nach Spülen mit Aether wurde die teerige Masse in Wasser aufgenom-

men. Nach Einengen erhielt man das Bleisalz der Triazoldicarbonsäure 72 in Form von langen farblosen Nadeln.

IR (KBr) : 1680 cm^{-1} (C=O)

G 5.6.3 In Thiophen

Ansatz und Aufarbeitung analog G 5.6.1. Laufmittel: CHCl_3 /Benzol im Verhältnis 9:1. Man erhält das 4H-Thieno(3,2-b)-indol 73.

Ausbeute: 110 mg (11% d. Umsatzes)

hellbraune Blättchen, Schmp. $177-180^\circ\text{C}$

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NS}$ (173,3) Ber. C 69,42 H 4,00 N 8,10

Gef. C 68,93 H 4,15 N 8,07

MS: m/e 173 (M^+), 175 (M^++2)

IR (KBr): 3385 cm^{-1} (N-H)

G 5.6.4 In Furan

Ansatz und Aufarbeitung analog G 5.6.1. Laufmittel: Aethanol/Petroläther/Aceton 1:1:2. Man erhält das substituierte Furan 75.

Ausbeute: 85 mg (ca. 1% d. Umsatzes)

rosa Blättchen, Schmp. 153°C

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ (201,2) Ber. C 59,70 H 3,51 N 20,85

Gef. C 58,93 H 3,59 N 21,38

MS: m/e 201 (M^+)

G 5.7 Oxidation von 1-Hydroxy-5-methoxy-benzotriazol 8b
in Benzol

500 mg (3 mMol) des Hydroxybenzotriazols 8b wurden zusammen mit 5g PbO₂ in ca. 100 ml Benzol gegeben. Die Suspension wurde 10 Min. mit Stickstoff gespült und anschliessend eine Stunde lang refluxiert. Nach Einengen der benzolischen Phase wurde das Reaktionsgemisch analog G 5.6.1 getrennt.

Laufmittel: Chloroform/Benzol 9:1. Als Hauptfraktion erhält man das 3-Methoxy-carbazol.

C₁₃H₁₁NO (197, 2) Ber. C 79,38 H 5,59 N 7,12

Gef. C 79,47 H 5,62 N 7,20

MS: m/e 197 (M⁺), 182 (M⁺ - 15), 166 (M⁺ - 31)

IR (KBr): 3420 cm⁻¹ (N-H)

G 5.8 Darstellung und Reaktionen der substituierten Benzotriazolyl-1-oxide 9

Die ESR-Spektren der beständigen Vertreter dieser Radikalklasse 9a, 9c und 9d wurden nach Methode G 4.a) aufgenommen.

Für 9a und 9c diente Chloroform als Lösungsmittel. 9d wurde im ESR-Rohr durch direkte Oxidation von 8d in Maleinsäureester als Lösungsmittel erhalten.

Halbwertszeiten: 9a 2-3 Tage (Chloroform), mehrere Wochen in Maleinsäureester

9c einige Wochen (Chloroform)

9d 5-10 Min. (Chloroform), ca. 3 Std. (Maleinsäureester)

Bei den Reaktionen von 9a und 9c mit Benzol wurde im Doppelrohr wie unter G 4 c) verfahren. Die Sekundärradikale lassen sich jedoch auch bequem durch direkte Oxidation im ESR-Rohr zusammen mit den jeweiligen Reaktanden erhalten.

Bei den Reaktionen der restlichen nicht nachweisbaren bzw. sehr unbeständigen Radikale 9b, 9d und 9e mit Benzol, Nitrobenzol und Benzonitril wurde Methode G 4 a) angewendet.

Die Halbwertszeit der so erhaltenen substituierten Carbazolyl-1-oxide bzw. deren Heteroanalogen 80 beträgt in der Regel einige Monate.

G 5.9 Oxidation von 1-Hydroxy-4-äthoxycarbonyl-5-methyltriazol 40 : ESR- und IR-Spektrum

Eine Aufschlammung des Triazols 40 in Benzol wird mit einer Spatelspitze PbO_2 versetzt und nach dem Entgasen (s. G 4 a)) kräftig geschüttelt. Das Iminoxyl 85 kann nach Absetzen der Feststoffe vermessen werden.

Halbwertszeit: ca. 20 Minuten

Zur Aufnahme des IR-Spektrums von 85 wurde eine gesättigte Lösung des Triazols 40 in 50 ml trockenen Tetrachlorkohlenstoff unter Feuchtigkeitsausschluss mit 20 g PbO_2 10 Min. lang geschüttelt. Die abfiltrierte Lösung wurde in eine vorher aus-

tarierte Küvette (5 cm Durchmesser) gegeben und anschließend das Spektrum aufgenommen.

G 5.10 Versuch zur Darstellung von 1-Hydroxy-benzisoxazolinon-(3) 90

1,35 g (10 mMol) o-Nitrosobenzoesäure 89 wurden in Aethanol gelöst und zu dieser Lösung tropfenweise 2,7 ml (10 mMol) Tri-äthylamin zugegeben. Trotz Variation der Reaktionszeiten, der Aufarbeitungsmethoden und der Lösungsmittel konnten aus der Reaktionslösung jeweils nur die Ausgangsverbindungen zurückgewonnen werden.

G 5.11 Darstellung des Aminyloxids 92

Eine Aufschlammung von o-Nitrosobenzoesäure 89 in Benzol wurde im ESR-Rohr mit Bleidioxid versetzt und nach Entgasen (s.G 4a) einige Minuten leicht erhitzt und geschüttelt.

Halbwertszeit: 2-3 Tage

G 5.12 Darstellung von o-Jodnitrosobenzol 94a

25 g (0,1 Mol) o-Jodnitrosobenzol werden in ca. 100 ml heissem Aethanol gelöst, das 35 ml Methyl-cellosolve und 10 ml Wasser enthält. Es werden zusätzlich 1,5 g NH_4Cl zugegeben und die Lösung zum Sieden erhitzt. Anschliessend entfernt man die Wärmequelle und hält durch Zugabe von insgesamt 12 g Zinkstaub die Lösung leicht am Sieden. Reaktionsdauer: 20-30 Minuten. Es wird heiss abfiltriert und mit wenig heissen Aethanol nachgewaschen, das Filtrat auf 0°C abgekühlt und unter Rühren in eine Lösung von 15 g FeCl_3 in 500 ml Eiswasser gegeben. Die Oxidationszeit beträgt etwa 20 Minuten.

Ausbeute an Rohprodukt: 7 g (30%)

Dieses wird einer Wasserdampfdestillation unterzogen und die so erhaltene gelbbraune Masse aus wenig Aethanol umgefällt

Ausbeute: 1,2 g (17% d. Rohproduktes)

Grüngelbe Blättchen Schmp. 119°C

$\text{C}_6\text{H}_4\text{NOJ}$ (232,9)	Ber.	C	31,06	H	1,71	N	6,00
--	------	---	-------	---	------	---	------

	Gef.	C	31,19	H	1,64	N	5,89
--	------	---	-------	---	------	---	------

MS: m/e 233 (M^+), 203 ($\text{M}^+ - \text{NO}$), 127 (J^+)

IR (KBr): 1460 cm^{-1} ($\text{N} = \text{O}$)

G 5.13 Belichtung von o-Jodnitrosobenzol 94a

Es wurden konzentrierte Lösungen von 94a in Benzol, Thiophen

und o-Difluorbenzol nach G 4 b) belichtet. Man erhält dabei die Aminyloxide 11, 12 bzw. 50.

Bei der Belichtung im präparativen Maßstab wurden 2,3 g (0,01 M) o-Jodnitrosobenzol 94a in 500 ml trockenen Benzol gelöst und in einer Zwangsumlaufapparatur des Typs 9326 der Firma Normag bestrahlt. Als Strahlungsquelle diente ein Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 der Firma Original Hanau Quarzlampen GmbH. Die Bestrahlung wurde unter Stickstoff durchgeführt, wobei ca. 15 Min. vor der Bestrahlung mit dem Gaseinleiten begonnen wurde. Nach Ende der Reaktion wurde die Lösung dünnschichtchromatographisch untersucht.

G 5.14 Darstellung von Monodeuterophenol C_6H_5OD

200 mg Phenol wurden in 10 ml trockenem Aether gelöst und mit ca. 5 ml D_2O einige Minuten kräftig geschüttelt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und der Vorgang 4x wiederholt. Nach Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 erhielt man eine Lösung in der 1H -NMR-spektroskopisch das OH-Proton nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

G 5.15 Darstellung der Arylaminyloxide 97, 98, 100 und 102

Eine Spatelspitze der entsprechenden Nitrosoverbindung wird im ESR-Röhrchen mit einem 100 fachen Ueberschuss Anilin versetzt und wie unter G 4 b) beschrieben behandelt.

Halbwertszeiten: ca. 3 Stunden

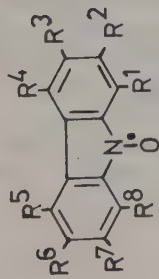
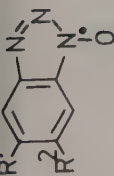
G 5.16 Darstellung des 1.2.4.-Benzoxadiazolyl-N-oxids 112

Es werden im ESR-Doppelrohr 10^{-3} molare, ätherische Lösungen der Nitrosoverbindungen 94 und des Nitriloxids 13 nach Entgasen und Abschmelzen ohne zusätzliches Oxidationsmittel kurz vor der Messung zusammengegeben. Die Signalstärke nimmt während der Messung stetig zu und erreicht ihren höchsten Wert bei:

o-Jodnitrosobenzol <u>94a</u>	nach ca. 8 Min.
o-Bromnitrosobenzol <u>94c</u>	nach ca. 45 Min.
o-Chlornitrosobenzol <u>94b</u>	nach ca. 120 Min.

	a_{NO}^{N}	$a_{\text{sonstige}}^{\text{N}}$			
<u>21a</u>	12,3	1,90 (3H)	0,85 (2H)	--	--
<u>21b</u>	9,80	2,00 (6H)	0,85 (2H)	--	--
<u>21c</u>	8,80	2,10 (5H)	0,70 (4H)	--	--
<u>21d</u>	8,60	2,40 (2H)	1,25 (5H)	0,65 (2H)	2,25 (1N)
<u>21e</u>	8,60	2,50 (2H)	1,25 (5H)	--	2,25 (1N)
<u>21f</u> ¹⁵⁾	8,40	1,80 (4H)	0,80 (4H)	--	--
<u>30</u>	10,4	2,55 (3H)	0,90 (2H)	2,60 (1H)	--
<u>44</u>	6,35	nicht analysiert			
<u>46</u>	8,90	2,90 (2H)	0,90 (2H)	31,0 (1F)	3,10 (1F)
<u>85</u>	30,2	1,40 (3H)	--	--	1,00 (1F)
<u>97</u>	8,90	11,7 (1H)	3,00 (2H)	0,90 (2H)	--
<u>98</u>	8,90	1,90 (1D)	3,00 (2H)	0,90 (2H)	--
<u>100</u>	9,50	12,2 (1H)	3,20 (3H)	--	--
<u>102</u>	9,00	11,8 (1H)	3,00 (2H)	1,00 (2H)	--
<u>112</u>	8,00	1,85 (2H)	4,30 (1N)	nicht aufgelöst	

ESR-Kopplungskonstanten anderer dargestellten Aminyloxide in Gauss



R^1	R^2	N_{a1}	N_{a2}	N_{a3}	$H_{a4,6}$	$H_{a5,7}$
<u>9a</u>	H	4,4	0,50	1,60	0,60 (2H)	3,00 (2H)
<u>9b</u>	OCH_3	--	--	--	--	--
<u>9c</u>	H	4,7	0,75	1,90	0,40 (1H)	3,10 (2H)
<u>9d</u>	NO_2	4,5	0,50	2,35	x	1,80 (2H)
<u>9e</u>	(4-Pyridin)	--	--	--	--	--

Substituent	N_{aNO}	$H_{a1,3,6,8}$	$H_{a2,4,5,7}$	$a_{sonstige}$
$R^1 - R^2 = H$	6,75	2,35 (4H)	0,61 (4H)	--
$R^3 = F$ $R^4 = F$	6,95	2,20 (3H)	0,52 (3H)	5,8 (1F)
$R^1 = F$ $R^4 = F$	7,10	2,30 (3H)	0,55 (3H)	5,8 (1F)
$R^6 = OCH_3$	6,95	2,30 (3H)	0,65 (4H)	0,35 (3H)
$R^6 = OCH_3$ $R^2 = NO_2$	6,80	2,30 (3H)	x	--
$R^2 = NO_2$ $R^7 = NO_2$	6,10	2,30 (4H)	0,50 (2H)	--
(4-Pyridin)	6,65	2,25 (4H)	0,65 (3H)	0,60 (1N)
(4-Pyr.) $R^2 = NO_2$	6,20	2,10 (4H)	0,60 (2H)	0,60 (1N)
(4-Pyr.) $R^2 = CN$	6,40	2,15 (4H)	0,65 (2H)	0,55 (1N)
$R^7 = OCH_3$	6,82	2,25 (4H)	0,55 (3H)	--

x= nicht aufgelöst

ESR-Kopplungskonstanten der Triazolyl-1-oxide 9 und ihrer Umwandlungsprodukte in Gauss

H Literaturverzeichnis

- 1) H.G.Aurich, F.Baer, Tetrahedron Lett. 1965 , 2517
- 2) " " " " 1965 , 3879
- 3) " " , Angew. Chem. 79 , 1070 (1967)
Angew. Chem. Intern. Edit. 6 , 1080 (1967)
- 4) H.G.Aurich, Chem. Ber. 101 , 1761 (1968)
- 5) " , F.Baer, Chem. Ber. 101 , 1770 (1968)
- 6) E.G.Janzen, Acc. Chem. Res. 4 , 31 (1971)
- 7) s. Literaturzitat 2) Diplomarbeit Abakumov
- 8) H.G.Aurich und W.Weiss, Chem. Ber. 105 , 2408 (1973)
- 9) W.Weiss, Dissertation Marburg (1973)
- 10) E.Bamberger u. E.Renaud, Chem.Ber. 30
- 10) E.Bamberger u. Rising, Chem.Ber. 30 , 2284 (1897)
- 11) E.Bamberger u. Rising, Liebigs Ann.Chem. 316, 268 (1901)
- 12) E.Bamberger, Chem.Ber. 29, 103 (1896)
- 13) E.Bamberger, Liebigs Ann.Chem. 420, 158 (1920)
Chim. France 1965 , 372
- 15) P.H.Fischer und F.A.Neugebauer, Z.Naturforsch. 1966,
21b, 1036
- 16) K.Hahn, Diplomarbeit Marburg 1973
- 17) R.Nietzki u. E.Braunschweig, Chem.Ber. 103, 3381 (1894)
- 18) E.Müller und G.Zimmermann, J. prakt. Chem. 111 , 272 (1925)
- 19) W.König u. R.Geiger, Chem.Ber. 103, 788 (1970)
- 20) A.Hodgson und W.Moore, J. Chem. Soc. 127 , 1600 (1955)
- 21) I.Fleming, J. Chem. Soc. 1969 , 1760
- 22) Th.Curtius und M.Mayer, J. prakt. Chem. 76 , 374 (1907)

- 23) E.Hodgson u. F.Moore, J. Chem. Soc. 127 , 1600 (1925)
- 24) E.Hodgson, J. Chem. Soc. 1926 , 543
- 25) T.Zincke und P.Schwarz, Liebigs Ann. Chem. 311 , 336 (1900)
- 26) Wolff, Ann. 325 , 163 (1902)
- 27) R.Brdička, Grundlagen der physikalischen Chemie
6. Auflage S. 718, Berlin 1967
- 28) A.R.Forrester und R.H.Thomson, Nature 203 , 74 (1964)
- 29) D.Serve, Elektrochimica Acta 20 , 469 - 77 (1975)
- R.West und P.Boudjouk, J. Amer. Chem. Soc. 93 ,
5901 (1971)
- S.Aoyagui und F.Kato, J. Electroanal. Chem. 38 ,
243 (1972)
- E.G.Rozantsev, Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chim. Sci
2167 (1971)
- 30) N.Sysoeva und A.Buchachenko, Zh. Strukt. Chim. 13 ,
221 (2) (1972) engl. Uebersetzung
- 31) Y.Murata und N.Mataga, Bull. Chem. Soc. Jap. 44 ,
354 (1971)
- 32) a) H.Wieland und K.Roth, Chem. Ber. 53 , 210 (1920)
b) K.Tokumaru und O.Simamura, Tetrahedron Lett. 1964, 3945
c) A.R.Forrester und R.H.Thomson, Nature 203 , 74 (1964)
d) A.Calder und A.R.Forrester, J. Chem. Soc. 1969 , 1459
- 33) a) R.O.C.Norman und C.B.Thomas, J. Chem. Soc. 1973, 518
b) R.E.Partch, J. Amer. Chem. Soc. 89 , 3662 (1967)
- 34) J.K.Kochi et al. , J. Amer. Chem. Soc. 90 , 6686 (1968)
92 , 2540 (1970)
94 , 843 (1972)
- 35) J.K.Kochi, R.Tang, J. Amer. Chem. Soc. 95 , 7119 (1973)

- 36) V.Malatesta und K.U.Ingold, J. Amer. Chem. Soc. 95 ,
6404 (1973)
- 37) B.M.Hoffmann und T.B.Eames, J. Amer. Chem. Soc. 91 , 2169
- 38) T.Zincke und P.Schwarz, Ann. 311 , 337 (1904)
- 39) G.Vernin, H.J.Dou und I.Metzger, Bull. Soc. Chim.
France 1972 , 1173
- 40) a) J.K.Kochi, Tetrahedron 18 , 483 (1962)
b) J.F.Bunnett und H.Takayama, J. Amer. Chem. Soc. 90 ,
5173 (1968)
- 41) G.B.Sergeev und I.A.Leenson, Russ. Chem. Rev. 41 ,
733 (1972)
- 42) W.Markwald, Chem. Ber. 27 , 1317 (1894)
S.J.Angyal und C.L.Angyal, J. Chem. Soc. 1952 , 1461
C.R.Rolder und H.G.den Hertog, Rec. Trav. Chim.
Pays-Bas 79 , 474 (1960)
E.Kalatzis, J. Chem. Soc. 1967 , 273
- 43) B.C.Gilbert und R.O.C.Norman, J. Chem. Soc. 1966 , 86
- 44) D.R.Augood und G.H.Williams, Chem. Reviews 57 , 123 (1957)
- 45) A.L.Beckwith, J.Chem.Soc.Perkin II 1973, 2134
- 46) W.Wolff und N.Kharasch, J. Org. Chem. 30 , 2493 (1965)
und dort zitierte Autoren
- 47) P.H.Kasai et al., J. Amer. Chem. Soc. 91 , 4364 (1969)
- 48) a) Bamberger, Chem.Ber. 28,249 (1895)
b) A.Mackor, Wajer und de Boer, Teh. Lett. 19 , 2115 (1966)
c) E.Th.Strom und A.Blum, Chem. Comm. 1966 , 115
- 49) Maruyama, Bull. Chem. Soc. Jap. 37 , 1893 (1964)
- 50) siehe Literaturzitat 28) S. 210
- 51) H.Mauser und H.Heitzer, Z. Naturforsch. 1965 , 200

- 52) S.K.Wang und J.K.S.Wang, Can. J. Chem. 51 , 753 (1973)
- 53) B.C.Gilbert und R.O.C.Norman, J. Amer. Chem. Soc. 93 , 3290 (1971)
- 54) K.Stork, Dissertation Marburg 1974
- 55) F.Minisci und A.Quilico, Tetrahedron Lett. 1963 , 785
- 56) C.W.Rees, Chem. Comm. 1975 , 914
- 57) J.Burges, W.van Hartingsveldt, B.M.Wepster, Rec. Trav. Chim.Pays-Bas 75, 301 (1956)
- 58) O.Exner und B.Kakac, Collect. Czech. Chem. Comm. 28 , 1656 (1963)
- 59) P.A.S.Smith und R.C.Baumgarten, J. Amer. Chem. Soc. 86 , 1144 (1964)
- 60) G.E.Utzinger, Liebigs Ann. Chem. 556 , 60 (1944)
- 61) F.Parisi und A.Quilico, Gazz. Chim. Ital. 90 , 903 (1960)
- 62) F.Parisi und A.Quilico, ibid. 92 , 1138 (1962)
- 63) Doering, J. Amer. Chem. Soc. 75 , 5955 (1953)
- 64) E.Regitz, Chem Ber. 3128 (1966)
- 65) L.Wolff, Liebigs Ann. Chem. 325 , 163 (1902)
- 66) C.W.Rees, J. Chem. Soc. 1474 (1969)
- 67) W.J.Mijs et al., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 77 , 746 (1958)
- 68) H.G.Aurich, Chem. Ber. 98 , 3917 (1965)
- 69) G.Ciamician und P.Silber, Chem. Ber. 34 , 2040 (1901)
- 70) G.W.Wubbels, Tetrahedron Lett. 1970 , 1689
- 71) L.Grundmann und J.M.Dean, Angew. Chem. 76 , 682 (1964)
- 72) R.D.Haworth und A.Lapworth, J. Chem. Soc. 1921 , 768
- 73) Bamberger, Chem. Ber. 31 , 1519 (1898)

Herrn Professor Dr. H.G. Aurich

unter dessen Leitung diese Arbeit entstand,
danke ich sehr herzlich für die mir jederzeit
gewährte Unterstützung.

Lebenslauf:

Am 31. Oktober 1947 wurde ich, Georg Küttner, als Sohn des Kaufmanns Friedrich Küttner und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Scheuerlein, in Madrid (Spanien) geboren. Hier besuchte ich von Oktober 1954 bis April 1968 die Deutsche Schule (Colegio San Miguel).

Im Wintersemester 1968 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg/Lahn. Im April 1971 bestand ich die Diplomchemiker-Vorprüfung und im April 1973 die Diplomchemiker-Hauptprüfung.

Die Diplomarbeit fertigte ich von Mai 1973 bis Mai 1974 im Institut des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn unter der Leitung von Prof. Dr. H.G. Aurich an. Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Arbeit von Juni 1974 bis September 1976.

Im Sommersemester 1974 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft tätig. Seit November 1974 bin ich Inhaber eines Graduiertenstipendiums.

